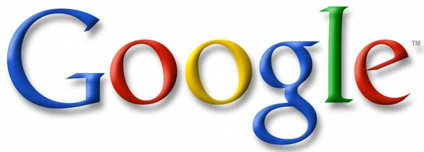
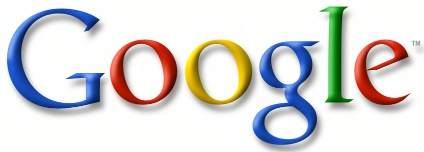
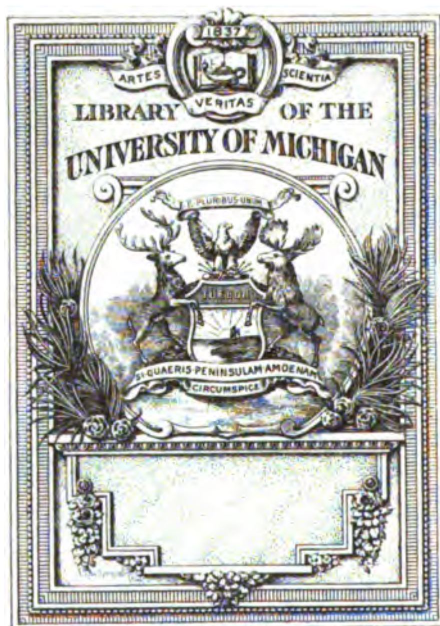





1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1873.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1875.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

K. Birnbaum, H. Braun, F. Fittica, C. Hell,
A. Laubenheimer, E. Ludwig, A. Michaelis,
F. Nies, H. Salkowski, H. Skraup, K. Zöppritz

herausgegeben von

Alexander Naumann.

Für 1873.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1875.

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften ist bearbeitet worden:

die Zusammenstellung der Literatur von Dr. Laubenheimer;

die allgemeine und physikalische Chemie von Prof. Naumann (Krystallkunde, allgemeine theoretisch-chemische und thermisch-chemische Untersuchungen) und Prof. Zöppritz (elektrisch-, magnetisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

die unorganische Chemie von Prof. Michaelis;

die organische Chemie von Dr. Laubenheimer (Cyanverbindungen, Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe, aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate), Dr. Salkowski (Aldehyde, Ketone, Chinone, organometallische Verbindungen, organische Siliciumverbindungen, Säuren), Prof. Naumann (Amine der Fettreihe, Azoverbindungen, Nitrile, Senföle, Amide und Amidosäuren,

organische Phosphorverbindungen, Gährung und Fermente), Dr. Fittica (aromatische Amine), Dr. Braun (Alkaloïde), Dr. Skraup (Kohlehydrate), Prof. Ludwig (Eiweifskörper, Pflanzenchemie, Thierchemie);

die analytische Chemie von Prof. Hell;

die technische Chemie von Prof. Birnbaum;

die Mineralogie und chemische Geologie von Prof. Nies.

Alex. Naumann.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde:

Einfluſs der Substitution von Chlor und Brom für Wasserstoff auf die Krystallform von Naphtalinderivaten 1
Wärmeleitung in Krystallen 2
Circularpolarisation des tetragonalen schwefels. Aethylendiamins . 2
Krystallgemenge 3

Allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen:

Lehrweise der theoretischen Chemie 3
Geschichte der Chemie 3
Festigkeit der Materie 3
Atomtheorie; Moleküle 4
Schallgeschwindigkeit und Molekulargewicht bei Gasen . . . 7
Molekularmechanik 9
Molekulare Rotation, Siedepunkte, Molekularvolume 10
Chemische Elemente 10
Constitution elementarer Moleküle 11
Systematik der unorganischen Chemie 11
Molekularverbindungen 12
Isomerie; Typo-Nucleus-Theorie 12
Volume fester Verbindungen 13
Glasthränen 13
Dichtigkeit der Erde 14
Innere Arbeit bei Gasen 14
Verbreitung von Gasen 14

Durchgang von Gasen durch colloïdale Membranen 14
Gasbewegung und Thermodiffusion von Gasen 15
Reibung und Transpiration von Gasen 16
Anwendung der Luftreibung bei Meßinstrumenten 18
Dampfdichte des Phosphorpentachlorids 18
Condensation einer Mischung von Luft und Dampf auf kalten Flächen 19
Verdampfung von Flüssigkeiten 19
Verdunstungskälte; Absorptionswärme 22
Absorption von Gasen durch Holzkohle und Verflüssigung derselben 23
Verhalten des Eises 23
Erstarrungstemperaturen von Essigsäure-Wasser-Mischungen . . 24
Zusammendrückung von Flüssigkeiten 24
Oberflächenzähigkeit von Flüssigkeiten 25
Cohäsion von Flüssigkeiten; Capillarität 26
Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten . . . 27
Dichtigkeitsmaximum des Wassers 28
Scalenaräometer 29
Flüchtigkeit der Cyanüre der negativen Radicale 29
Siedepunkte homologer Körper 31
Theorie der fractionirten Destillation 31
Bestimmung des Siedepunkts für jeden Druck unter 1 atm . . 32
Bestimmung des Siedepunkts bei normalem Druck 33
Gasentwicklung aus Lösungen 33
Absorption des Ammoniaks durch Salzlösungen 33
Transpiration von Salzlösungen 34
Löslichkeit von Salzgemischen 35
Chromatismus von Eisenchloridlösungen 39
Constitution der gelösten Wasserstoffsäuren 40
Uebersättigte Lösungen 42
Löslichkeit des Calciumsulfats und übersättigte Lösungen desselben . 44
Uebersättigung und Explosion 47
Doppelzersetzung von Salzen 48
Umwandlung isomerer und allotropischer Körper 49
Dogma oder Beweis 50

Thermisch-chemische Untersuchungen:

Imponderabilien; Thermodynamik 51
Mechanisches Aequivalent der Wärme 51
Temperatur; Nullpunktsbestimmung 52
Messung hoher Temperaturen 52
Quecksilbercalorimeter 54
Ausdehnung fester Körper, des Hartgummi's 55
Verhältniß der beiden specifischen Wärmen 56
Specifische Wärme von Silicium, Zirkonium und Bor 58
Spec. Wärme von Flüssigkeitsgemischen und Mischungswärme . . 58

Spec. Wärme von Salzlösungen und Auflösungswärme von Salzen . 61
Einfluſs der Temperatur auf die chemische Wärmeentwicklung . 64
Wärmeentwicklung beim Lösen in Wasser 66
Wärmeentwicklung beim Mischen von Salpetersäure mit Wasser . 73
Statik der Salzlösungen 74
Lösungswärme der Salze 76
Verbindungswärme bezogen auf den festen Zustand . . . 76, 79, 80
Wärmeentwicklung bei der Einwirkung zwischen den Wasserstoffsäuren u. Wasser u. Molekularvolum der Lösungen 81
Auflösungswärmen von Basen 83
Wärmeverhältnisse beim Auflösen gemischter Salze 85
Volumänderung u. Wärmeentwicklung beim Lösen wasserfreier Salze 87
Thermoneutralität und Dichtigkeitsneutralität 90
Auflösungswärme der Salze 93
Thermische Bedingungen bei Wiederauflösung der Niederschläge durch Säuren 94
Einfluſs der Temperatur auf die Zersetzungswärme der Sulfate durch Chlorbaryum 75
Thermische Erscheinungen bei Auflösung des Chlors in Wasser und bei Oxydation verschiedener Salze durch Chlor 97
Wärmewirkung von Oxydations- und Reductionsmitteln . . . 98
Neutralisationswärme der Ueberjodsäure 100
Thermisches Verhalten der Haloïdsäuren gegen Basen und gegenseitige Verdrängung derselben 100
Bildungswärme von Cyaniden 102
Bildungs- und Umsetzungswärme von Boraten 104
Thermisches Verhalten von Alkaliacetatanhydrid 105
Bildungswärme von Alkaliacetaten 106
Umsetzungswärme von Chloriden fetter Säuren 106
Verbrennungswärme der Ameisensäure 107
Bildungswärme fester Salze 108
Affinität des Sauerstoffs zu Metalloïden 108
Gemeinschaftliche Affinitätsconstante 109
Grundsätze der Thermochemie 109
Transformationswärme; Dämpfe 110
Dissociation des rothen Quecksilberoxyds, des Phosphorpentachlorids 111
Zersetzung von Metallcarbonaten durch Wärme 112
Dissociation von Chlorcalciumammoniak u. von Calciumcarbonat . 113
Dissociation von Vierfach-Chlorschwefel, von Ammoniumsalzlösungen u. siedender Chlorcalciumlösungen 114
Theorie der Dissociation 114

Elektrisch-chemische Untersuchungen:

Beziehung zwischen Wärme und Elektricität 117
Dielektrischer Zustand 117

Chemische Wirkungen der elektrischen Ausströmung 118
Capillaritätsconstante u. elektrische Polarisation 120
Constante Elektrocapillarsäulen 120
Elektromotorische u. thermoëlektrische Kräfte 121
Einflufs der Erwärmung auf die elektromotorische Kraft . . . 122
Elektromotorische Kräfte zwischen Wasser u. Salzlösungen . . 123
Elektromotorische Kraft sehr dünner Gasschichten auf Metallplatten . 124
Elektrochemische Erscheinungen 124
Elektrochemisches Aequivalent des Silbers 125
Elektrochemisches Verhalten einiger Metalle 125
Polarisirender Strom 125
Elektrolytische Convection; Impulsion des Quecksilbers . . . 126
Maafseinheit für elektromotorische Kräfte; Pincus'sche Säule; Hyperoxyde in der Volta'schen Kette 127
Salz für Sandbatterien; starke constante Kette 128
Daniell'sche Kette; Chromsäureelemente; Grove'sche Batterie; Thermokette aus Eisen u. Bleiglanz; Luftbatterie 129
Einflufs des Lichts auf die elektrische Leitungsfähigkeit des Selens; Zerstäubung metallischer Elektroden im galvanischen Lichtbogen 130
Wirkungen des elektrischen Funkens 130

Magnetisch-chemische Untersuchungen:

Uebereinstimmende Eigenschaften magnetisirbarer Metalle . . 131
Magnetisirbarkeit von Eisen und Stahl 132
Wirkung des Magnetisirens 133

Optisch-chemische Untersuchungen:

Leuchten des Leuchtgases 134
Lichtbrechungsvermögen der metallischen u. der metalloïdischen Radicale 135
Brechung u. Dispersion des Cymens 136
Brechungsindices isomerer zusammengesetzter Aether 136
Optische Eigenschaften des Mangan-Wolframs, des Kupfervitriols . 137
Optische Constanten einiger Reihen isomorpher Substanzen . . 138
Farbiges Licht durch elective Reflexion 145
Pleochroïsmus 146
Spectroskopische Apparate 146
Gasspectren 148
Spectren der Metalloïde, der Borsäure 149
Spectrum der Bessemerflamme, der Erbinerde, des Eisens, des elektrischen Kohlenlichts, einiger Kobaltverbindungen 150
Spectrum des Lichts explodirender Schiefsbaumwolle, des Nordlichts, mittels des Inductionsfunkens, zwischen Bleielektroden, des Goldchlorids, von Thalliumsalzen, von kohlens. Lithion . . . 151
Abhängigkeit des Spectrums chemischer Verbindungen von denjenigen der Bestandtheile 152

Quantitative Spectralanalyse von Legirungen 153
Zustand der Elemente in Gestirn-Atmosphären 153
Ultraviolette Spectren; Nickelnitrat als Absorptionspräparat . . 154
Spectroskopische Untersuchung der Chlorophyllfarbstoffe . . . 154
Innere Beleuchtung und Fluorescenz 157
Fluorescenz und Absorptionsspectren des Thalens, der Uransalze . 158
Phosphorescenz; künstliche Phosphore 160
Vertheilung der chemischen Wirkungen im Spectrum . . . 160
Chemische Wirkungen des Sonnenlichts 162
Färbungen des Glases durch Insolation 163
Lichtwirkung auf Chlor, auf schweflige Säure, auf Haloïdsalze des Silbers 164
Lichtwirkung bei Pflanzen 167
Circularpolarisation von Cinchoninsalzen 169
Einfluß von Lösungsmitteln auf das Drehungsvermögen . . . 169
Circularpolarisation unterschwefels. Salze 171
Drehungsvermögen der Weinsäure und ihrer Salze 172
Drehungsvermögen von Amylalkohol und Derivaten 174
Modification des Soleil'schen Saccharimeters 175

Unorganische Chemie.

Vorlesungsversuche:

Leuchtgasflamme 177
Activer Wasserstoff u. Sauerstoff 178
Silbersuperoxyd; Wassersynthese; Unterschied von Kalium u. Natrium 179
Elemente der Phosphorgruppe; Bromwasserstoffsynthese; Borsäure . 180
Essigs. Cyanin gegen Seide; Verbrennung von Eisen 181

Metalloïde:

Unvollständige Verbrennung 181
Wasserstoffentwicklungsapparat 181
Wasserstoff; Ammoniak- u. Chlorwasserstoffsynthese 182
Darstellung von Sauerstoff, von Knallgas 183
Trinkwasser 183
Regenwasser 186
Flußwasser 187
Meerwasser 188
Wasserstoffsuperoxyd 188
Ozon 189
Schwefel; Schwefelwasserstoff 194
Schwefelsalze 195
Vierfach-Chlorschwefel 199

Schwefeloxytetrachlorid 200
Bromschwefel 202
Schweflige Säure, Bildung u. Siedepunkt 203
Hydroschwefligs. Natrium gegen Sauerstoff 204
Schwefelsäureelektrolyse; Schwefelsäure gegen Wasserstoff . . 205
Säuregehalt der wässerigen Schwefelsäure 205
Monochlorschwefelsäure, erstes Chlorid der Schwefelsäure . . 207
Sulfurylchlorid; Schwefelsäureanhydrid gegen Chlorbor 209
Polythionsäuren 210
Selensäure, selens. Salze 212
Tellursäure, selenige Säure 214
Chlorbereitung 215
Entfernung von arseniger Säure aus Salzsäure 216
Einfach-Chlorjod 216
Brom, Cyangehalt 216
Ueberjodsäure 217
Stickstoff, Verhalten 217
Ammoniak, Destillation mit Wasser 217
Ammoniakgehalt der Luft 218
Stickoxydulgas, Einwirkung auf Organismen 218
Salpetrige Säure u. Untersalpetersäure, Constitution 218
Ammoniak und salpeters. Ammoniak 219
Salpetersäure, Zersetzung durch Wärme 220
Phosphorkrystalle 221
Phosphorwasserstoff; Jodphosphonium 221
Phosphorchlorid, Verbindungen mit Chloriden 222
Phosphoroxyde 223
Phosphorige u. unterphosphorige Säure 225
Phosphorchloride gegen Säuren des Phosphors 226
Phosphorsäure; pyrophosphors. Salze 229
Phosphorantimon 229
Phosphorarsen; Arsenwasserstoff 230
Arsengehalt von Briefumschlägen, der Zimmerluft 232
Arsenige Säure; Jodarsensäure 232
Schwefelarsene 233
Borchlorid gegen Untersalpetersäure 236
Borsaure Salze 237
Kohle: Diamant 237
Graphit 239
Kohlenstoff gegen Wasserstoff 241
Kohlensäurestrom; Kohlensäure der Luft 241
Absorption von Kohlensäure durch Salzlösungen 242
Silicium: Quarzkrystalle in Braunkohlen 242
Kieselsäure, Verhalten 243

Metalle:

Aufbewahrung alkalischer Reagentien 243
Eisen- und Silberfunde; Legirungen 243
Schwefelnatrium- und Schwefelwasserstoff-Schwefelnatriumlösungen . 243
Schwefelkalium gegen Salze 244
Schwefelammonium gegen Kupfer 245
Kalium, Darstellung 247
Dampfdichte des Kaliums; Kaliumsulfat 248
Schwefelnatrium; Natron 248
Cäsium, Darstellung aus Lepidolith 248
Dioxyde von Baryum, Strontium, Calcium 249
Chlorkalk 249
Fluorcalcium 251
Fluorbaryum; schwefels. Baryt 252
Schwefels. Kalk; Tricalciumphosphat 253
Superphosphate, Zurückgehen der Phosphorsäure 254
Magnesia gegen Chlormagnesiumlösung 257
Berylliumverbindungen 257
Aluminium gegen Zinkchlorid 259
Aluminiumchlorid; schwefels., chlors. Thonerde 260
Cersalze 261
Lanthan, Didym 262
Yttrium- u. Erbiumverbindungen; Zirkonverbindungen . . 263
Eisen u. Stahl; Eisenoxyd 263
Magnetisches Eisenoxyd 265
Schwefels. Eisenoxydul 266
Eisenpräparate; Eisenphosphid 267
Eisenoxyd u. Kalk 268
Chromdioxyd 268
Chromchlorochromat; Chromalaun 269
Chromsäure-Thonerde-Kali-Alaun, Nichtbildung 270
Luteokobaltchlorid; Flavokobalt 270
Hexatomige Kobaltverbindungen, neue Reihe 271
Zink; Chlorzinkdoppelsalze 273
Uebermangans. Zink; Zinkphosphide 274
Indium; Indiumalaune 274
Kupfer, Schädlichkeit für Wasserleitungen 275
Kupfervitriol; antike Bronze 276
Cadmiumphosphide 276
Blei, Bleilegirung 276
Blei gegen Wasser; Bleigehalt rother Oblaten 277
Löslichkeit des schwefels. Blei's in Acetaten 278
Chroms. Blei gegen Salpetersäure 278
Verhalten von Bleilösungen 279

Vanadinsäure; Chlorovanadate; Vanadate des Thalliums . . 279
Abscheidung des Thalliums aus dem Flugstaube der Schwefelsäurefabriken 282
Zinnkrystalle 282
Zinnkapseln 283
Antimonsulfür, Darstellung des Kermes 283
Wismuth; Wismuthpräparate 284
Wolframverbindungen; Chloride des Molybdäns 284
Atomgewicht des Molybdäns; Molybdänverbindungen 287
Quecksilber gegen Ammoniak 287
Quecksilberjodür 288
Silbersalze gegen Wasserstoff; brüchiges Silber 289
Silbergewinnung aus Cyansilberbädern 289
Befreiung des Silbers von Kupfer; Chlorsilber; ammoniakalische Silberverbindungen 290
Goldpurpur 291
Platin: Schmelzofen, Legirung mit Iridium 291
Platinsalze; Platinrückstände; Chromgehalt 291
Grünes Magnus'sches Salz 292

Organische Chemie.

Cyanverbindungen:

Cyanwasserstoff, isomere Verbindung 293
Cyanthallium 294
Schwefelcyankalium 295
Rhodanammonium gegen Essigsäureanhydrid, Acetylpersulfocyansäure 296
Schwefelcyanäthyläther 298

Kohlenwasserstoffe u. Alkohole der Fettreihe:

Wasserstoffverschiebung am Kohlenstoffskelett 298
Kohlenwasserstoffe beim Auflösen von Guſseisen 299
Oxydation von Kohlenwasserstoffen 300
Polyolene; Aethylen in Aethylalkohol 300
Chloride u. Bromide der Olene 301
Nitroverbindungen der Fettreihe 302
Nitrolsäuren 304
Darstellung von Alkoholen 306
Methansynthese; Chloroformreinigung 307
Tetrabromkohlenstoff; Chlorschwefelkohlenstoffe 307
Nitromethan 310
Methylalkohol; Methylenchloroacetat 312
Bromsubstitutionsproducte des Aethans u. Aethylens 313

Perchloräthan; Aethylalkohol gegen Ozon 314
Natriumäthylat gegen Hitze 314
Natriumalkoholat gegen einige Chloride 315
Aethyläther und Brom; Aethylendarstellung 318
Verhalten von Aethylen und von Methan 319
Chlorjodäthylen; Aethylenbromjodide 319
Aethylidenchlorid gegen Chlor; Glycolacetochlorhydrin 320
Polymere des Propylens 320
Isomere Propylenchloride; Trinitroglyceryl 321
Glycerinsynthese 322
Glycerin, Krystalle und Reinigung 323
Glycerin, gegen Schwefelnatrium, Umwandlung in Aceton 323
Dichlorhydrin 324
Dijodhydrin; Epicyanhydrin; Cyanchlorhydrin des Aethylglycerins . 325
Allylverbindungen u. deren Constitution 326
Allyl- u. Acrylderivate 327
Allylchlorür gegen unterchlorige Säure 327
Allylencyanid u. Alkohol; Monobromallyläther; Isoallylen 328
Dichlorallylenderivate 329
Propargylverbindungen 330
Normalbutylverbindungen; Schwefelverbindungen der isomeren Butylalkohole 331
Trimethylcarbinol 332
Isobutylbromid; Nitroallyläthan; Erythrit 333
Aethylacetylen, Crotonylen 334
Amylalkohol 335
Isoamylbromid; Amylene 336
Hexylverbindungen 337
Pinakolinalkohol 339
Pinakon; Diallyl 340
Dibromdiallyl 341
Dipropargyl, Diallylenyl 342
Heptan 343
Aethylamyl 345
Heptylalkohol, normaler 346
Ceten, Cetylalkohol 347
Spaltungsproducte des Petroleums durch Hitze 347

Aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate:

Constitution aromatischer Verbindungen 348
Aromatische Verbindungen gegen erhitztes Bleioxyd 348
Einwirkung von Zink auf Gemische von aromatischen Haloïdverbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen 349
Aromatische Kohlenwasserstoffe mit Aldehyden und Alkoholen . . 350
Benzol 351

Monochlorbenzol; Pentachlorbenzol; Monobrombenzol 353
Dibrombenzole 354
Tribrombenzol; Bromnitrobenzole; Dibromnitrobenzol 355
Toluolderivate 355
Nitrotoluol in Chlortoluol 356
Benzyldichlorid 356
Metabromtoluol; Orthoxylol; Dinitroxylol 357
Hexahydroïsoxylol; Phenylbromäthyl 358
Styrolbromid; Allylbenzol 359
Cymole, Abstammung und Abkömmlinge 360
Terpene des Muskatnussöls und Pomeranzenöls 369
Tereben 370
Diphenyl; Diphenylmethan; Benzyltoluol 374
Stilben 375
Dinitrostilben; Diphenyläthan 376
Benzol u. Monochloraldehyd 377
Diphenyltrichloräthan, Diphenyldichloräthylen 378
Neuer Kohlenwasserstoff 380
Dimethylstilben 381
Paradiphenylbenzol 382
Kohlenwasserstoffe aus Benzylchlorid, Benzol u. Zinkstaub . . 383
Neuer Kohlenwasserstoff des Steinkohlentheeröls 385
Naphtalin, Monosubstitutionsproducte 385
Nitroderivate des Naphtalins 386
Acenaphten 389
Benzylnaphtalin: Dinaphtyltrichloräthan 390
Anthracen, Dimethylanthracen 391
Mononitroanthracen; Chrysen 393
Phenanthren 393
Phenanthrenderivate 396
Phenylpropylalkohol, normaler 399
Chlorbenzylsulfid 400
Phenylglycerin 403
Phenole gegen Amide 404
Phenol, substituirte Phenole 406
Monochlorphenol u. Nitroderivate 407
Chlornitrophenole 408
Monobromphenol und Nitroderivate 409
Bromdinitrophenole; Jodphenole 412
Jodnitrophenole 413
Nitrophenol 414
Dinitroanisol; Dinitrophenoläther; Essigsäure-Trinitrophenoläther . 415
Aurin 416
Rosolsäure 418
Corallin 420

Rosolsäure aus Rosanilin 421
Resorcin 422
Pentabromresorcin 423
Pentachlorresorcin, Pentachlororcin 424
Pyrogallol 425
Kresolderivate 426
Phenole aus Podocarpinsäure 427
α-Isorcin; Oxycymol 429
Carvacrol 430
Thiocymol 432
Oxydiphenyl 437
Diphenol 438
Benzylphenolderivate 440
Naphtole, Nitronaphtol 441
Dibromnaphtol 442
Dichlornaphthydrenglycol 443
α-Naphtol gegen Pyromellithsäure 444
Methylalizarin 446
Diacetylalizarin; Frangulinsäure 447
Anthraflavinsäure 449
Anthrapurpurin 450
Phtaleïn des Hydrochinons und Chinizarin 453

Aldehyde, Ketone, Chinone:

Aldehydschwefligsaure Salze 456
Cyanderivate des Acetaldehyds 459
Aldehyde u. Aceton gegen trisulfocarbons. u. sulfocarbamins. Ammoniak 461
Aldehyde gegen Coniin; Monochloracetal 463
Glyoxal; Chloral 464
Crotonchloral 468
Chloral 469
Isobutylaldehyd 470
Isobutylalkohol 471
Polymerer Isobutylaldehyd 472
Aldol 473
Doppelaldehyd der Bernsteinsäure 475
Polymere Aldehyde von Valeral und Oenanthol 476
Bittermandelöl 477
Hydrobenzoïn; Benzoïn; Desoxybenzoïn 478
Dichloraceton; Chlorbromaceton 479
Monobromaceton; Aceton 480
Polymere Acetone 481
Pinakolin; Rautenöl, Methylnonylketon 482
Aromatische Ketone, Synthese 483

Tolylphenylketon; Parabenzoyltoluol 488
Spaltung aromatischer Ketone durch Natronkalk 489
Acetophenon, Acetophenonin 490
Acetocinnamon 491
Propiophenon, Aethylphenylketon 492
Benzophenon 493
Dibenzylketon; Propylphenylketon; Dipseudopropylketon . . . 495
Phenylpseudopropylketon; Diparatolylketon 496
Campher 496
Absinthol 497
Helenin 498
Alantcampher; Monobromcampher 499
Chinonkörper, Constitution 500
Chinone gegen Natronkalk 501
Gechlorte Toluchinone aus Kresol 502
Mesitylenchinon 504
Cörulignon 505
Naphtochinon 510
Phenanthrenchinon 511

Organometallische Verbindungen:

Quecksilberäthylchlorür, organ. Verbindungen von Titanchlorid . . 515
Organometallische Propylderivate 517
Organometallische Isobutylderivate 520

Organische Siliciumverbindungen:

Silicoëssigsäure 522
Silicobenzoësäure 523

Säuren der Fettreihe:

Hydrate einbasischer fetter Säuren 524
Bildung zusammengesetzter Aether 525
Ameisensäure, Synthese 525
Trockene Destillation des ameisens. Kalks 526
Kohlensäurepropyläther; Kohlensäure- und Sulfokohlensäurederivate des Isobutylalkohols 527
Cyankohlensäureäther 529
Chlorkohlensäureäther, Methyl- und geschwefelte 530
Xanthogensäureäther 531
Essigsäure 533
Acetylid, Bromessigsäure, Monochloressigsäuremethyläther . . 534
Dichloressigsäure; Trichloressigsäure 535
Tribromessigsäure; Glycolsäure 537
Oxalsäure gegen mehratomige Alkohole 540
Oxaläther gegen Natriumamalgam 542

Propion-, Butter- u. Valeriansäure aus Gährungsalkoholen 543
Propionsäure, Synthese 544
Isomere Propionsäure 545
β-Dibrompropionsäure 546
Acrylsäure 547
Monobromacrylsäure : α-Dibrompropionsäure 549
Glycerinsäurechloranhydrid 550
Milchsäuren, isomere ; Hydacrylsäure 553
Fleischmilchsäure 555
Aethylenmilchsäure 559
Lactophosphate 560
Jodmilchsäure ; Brenztraubensäure 561
Acrylsäure 563
Aethoxalsäure ; Gährungsbuttersäure ; Jodbuttersäureäther . . 565
Trichlorbuttersäure ; Epihydrincarbonsäure 566
Bernsteinsäure 567
Aepfelsäure ; Weinsäure 568
Isocrotyläther ; Tricarballylsäure 570
Oxycrotonsäure ; Oxymaleïnsäure 571
Valeriansäure 572
Trimethylessigsäure 573
Pivalinsäure 575
Methyläthylessigsäure 576
Säure aus Zucker durch Schwefelsäure 577
Aethylmalonsäure (Pyroweinsäure) 577
Dimethylmalonsäure (Pyroweinsäure) 578
Isomere Pyrocitronsäuren 579
Citraconsäure 580
Monochlorcitraconsäure 581
Pyrocitronsäurederivate : Citradichlorbrenzweinsäure 582
Monochlorcitraconsäureanhydrid, Monochlorcrotonsäure, Monochloritamalsäure 583
Monobrom- u. Monochloritaconsäure ; Aconsäure 584
Monochoritamalsäure 585
Aconsäure 586
Capronsäuren 587
Aethylcrotonsäure 589
Dinitrohephtylsäure 590
Citronsäure, Salze 590
Isomere Citronsäure 593
Citrons. Wismuthammoniak, citrons. Eisen 594
Citronsäure gegen conc. Salzsäure ; Diconsäure 596
Schleimsäure 598
Pyroschleimsäure 601
Sorbinsäure 605

Aethylcrotonsäure; Terebinsäure 607
Pyroterebinsäure 608
Heptylsäure 609
Isönanthylsäure; Pimelinsäure 611
Caryophyllinsäure 613
Cholsäure 614
Stearins. Natron; Oelsäure 615

Aromatische Säuren:

Synthese aromatischer Säuren 616
Isomerie in der Benzoëreihe 617
Benzoësäure; Salicylsäure; Orthonitrobenzoësäure 619
Parachlorbenzoësäure; Dichlorbenzoësäure; Salicylsäure; Paraoxybenzoësäure 620
Chlorsalicylsäure; Metachlororthoxybenzoësäure 621
Anthraflavon 622
Gallussäure; Toluylsäuren 624
Kresotinsäure; Mandelsäure 625
Nitrophtalsäure; Alorcinsäure 626
Aethylenprotocatechusäure 627
Trimellithsäure; Phloretinsäure 628
Cuminsäure; Naphtalsäure 630
Camphersäuren, inactive 631
Bromcamphocarbonsäure; Mellithsäure 632
Diphensäure; Paradiphenylcarbonsäure 635
Benzilsäure, Diphenylessigsäure 636
Diphenylglycolsäure; benzylirte Essigsäure 637
Gerbsäure, Ellagsäure 638
Benzoylbenzoësäure 639
Sumachgerbsäure; Catechusäure 640
Naphtoësäure; Oxynaphtoësäure 641
Podocarpinsäure 642

Sulfosäuren der Fettreihe:

Formentrisulfonsäure, Methintrisulfonsäure 647
Sulfosäurendarstellung; Aethylsulfonsäureäther 648
Isäthionsäure; Chlorisäthionsäure; Chlorschwefelsäureäther . . 648
Oxymethansulfonsäure 649
Oxymethandisulfonsäure 650
Oxypropansulfonsäure 651
Essigschwefelsäure 653
Sulfopropionsäure 654
Sulfobuttersäuren 655

Aromatische Sulfosäuren:

Sulfosäuren aus Parabromtoluol 656
Sulfosäure aus Orthobromtoluol 658
Metabromtoluolsulfosäure; Chlortoluolsulfosäuren 661
Toluoldisulfosäuren 663
Dimethylanilinsulfosäure 664
Phenolparasulfosäure 664
Nitro- u. Amidophenolsulfosäuren 666
Amido- u. Diazophenolsulfosäuren 668
Phenoltrisulfosäure 669
Oxysulfobenzid 671
Sulfoorthotoluidinsäure 672
Benzylsulfonsäurechlorid; Dibenzyldisulfosäure 676
Sulfobenzoësäuren; Sulfosalicylsäure; Sulfotoluylsäure 678
Thymosulfotoluylsäure; Diphenylsulfosäuren 680
Sulfonaphtoësäuren 682
Sulfocamphylsäure 683
Cymolsulfosäuren 684
Sulfophloroglucinsäure 685
Phenanthrensulfosäure 686

Amine der Fettreihe:

Methylamin 686
Guanidin; Methylguanidin; Propylamin 687
Trimethylamin; Propylendiamin; Glycidamin 688
Aethylallylamin; Diäthylallylamin 689
Tributylamin 690
Valeritrin 691

Aromatische Amine:

Methylanilin, Methyltoluidin 692
Aminbildung; Dibromanilin 693
Tribromanilin 695
Bromnitroamidobenzol; Phenylendiamin 696
Dinitranilin, Triamidobenzol; Trinitranilin 697
Mononitranisole 697
Aethylendiphenyldiamin 698
Phenyl- u. Toluylchloracetamin; Oxäthenanilin 699
Base aus Nitrobenzanilid; Salicylanilid 700
Methylanilin, violette Abkömmlinge 701
Nitrilbase aus Methylanilinrückständen 703
Methyl- u. Aethylanilinquellen 703
Diphenylamin und Derivate; Triphenylaminquellen 704
Erythrophensäure 705

Diamine 706
Metadiamidobenzol 707
Metatoluidin, Toluidin 708
Pseudotoluidin u. Derivate 709
Bromtoluidin; Ditolylamin 710
Nitro- und Amidobenzylamin 711
Nitrobenzylphenylamin 712
Amidobenzylphenylamin; Triamidoorcin; Hydrobenzamid 713
Amidobenzid; Naphtalindisulfit 714
Nitroacetnaphtalid; Nitronaphtylamin 715
Amidoacetnaphtalid; Diamidonaphtalin 716
Naphtylacetamin; Naphtylchloracetamin 717
Mononitroacetnaphtylamin; Benzylnaphtylamin 717
Anthracenamine; Nitroamido- u. Diamidostilben 718
Rosanilin gegen Wasser 719
Fuchsin 720
Violette Rosanilinderivate; Aethylanilingrün 721
Phenolcyanin 722

Azoverbindungen:

Azobenzol- u. Azostyrol-Bildung 723
Oxydationsproducte des Azobenzols 723
Monoxyazobenzol; Azobenzid 724
Azoderivate von Nitrotoluol 725
Azotoluol; Orthodichlorazophenol 726
Azophenylen; Azobenzoësäuren 728
Diazoxybenzoësäure 729

Nitrile:

Gechlorte Acetonitrile 730
Anilidoacetonitril; Knallsäure 731
Aethylglycolsäurenitril 732
Aromatische Nitrile gegen Kaliumsulfhydrat 732
Benzoësäure gegen Sulfocyanate, Benzonitril 733

Senföle:

Aethylsenföl gegen Chlor 733
Phenylsenföl 734
Aromatische Senföle u. Cyanüre 735

Amide u. Amidosäuren:

Nitrocarbol 736
Amidartige Hydroxylaminderivate 737
Tribenzhydroxylamin 738
Cyanamid 739

Addition von Cyanamid : Isokreatin, Alakreatin 741
Methylcyanamid 743
Cyanamid gegen Säuren 743
Acetamid ; Glycocollsynthese 745
Isuretin 746
Silberharnstoff ; Aethylharnstoff 747
Diglycolamidosäurediuramid ; Propylurethan 748
Allophansäureäther 749
Geschwefelter Allophansäureäther 750
Parabansäure 751
Allantoxansäure 752
Harnsäure ; Isoharnsäure 753
Harnsäurederivate ; dialurs. Harnstoff; Alluransäure 754
Diäthylidenlactamidsäure 755
Lacturaminsäure ; Lactylharnstoff 757
Hydantoïnsäure ; Taurocarbaminsäure 759
Methylhydantoïn ; Homologe der Oxalursäure 761
Sulfoharnstoff 763
Glycolylsulfoharnstoff 765
Diphenylsulfoharnstoff ; Benzoylsulfoharnstoff 768
Sulfocarbnaphtalid in α-Cyannaphtalin 769
Amide gegen $CSCl_4$ und $CSCl_2$ 769
Amidobenzoësäure gegen Sulfocarbonylchlorid 771
Sulfocarbaminsäureabkömmlinge 773
Oxysulfocarbamins. Ammoniak 774
Dinitrosulfocarbanilid ; Thioamide gegen Jod 775
Amide gegen Alkoholate ; Benzamid 777
Benzoësäure gegen Ammoniumsulfocyanat 778
Benzamid gegen Quecksilberoxyd ; Parasulfaminbenzoësäure . . . 779
Aethylenoxyparamidobenzoësäure 780
Metachloramidonitrophenol ; Amidoacetnaphtalid 781
Naphtylamin gegen Oxalsäureäther 781
Naphtyloxaminsäure 782
Amidosäuren mit drei Alkoholradicalen 784

Alkaloïde :

Vertheilung der Alkaloïde in den Chinarinden 786
Bestimmung der Alkaloïde in den Chinarinden 787
Untersuchung der Alkaloïde in der Chinarinde 788
Cinchonin u. Abkömmlinge 798
Chinin- und Chinidinabkömmlinge 806
Chinin : Krystalle, Sulfat, Tinctur, mekonsaures 807
Chininum ferro-citricum ; Chininhydrat 808
Alkaloïdgehalt käuflicher Elixire 809
Alkaloïdabkömmlinge, stickstofffreie, sauerstoffhaltige 809

Opiumalkaloïde 810
Codeïnabkömmlinge 811
Morphinabkömmlinge 812
Nicotin im Tabakrauche; Hydrocotarnin 813
Aconitin; krystallisirtes Digitalin 814
Digitalispräparate 815
Solanin 817
Strophantin 818
Hydrastin 819

Organische Phosphorverbindungen:

Triäthylphosphinoxyd 820
Phosphine der Propyl-, Butyl- und Amylreihe 820
Phosphinbildungen unter Reductionsprocessen 823
Phosphinsäure 824
Aromatische Phosphorverbindungen 826

Kohlehydrate:

Schiefsbaumwolle 827
Stärke; Jodstärke 828
Zuckerarten der Schwämme 829
Arabinsäure der Zuckerrüben und Arabinzucker 829
Kalksaccharate; Chlorkaliumverbindung des Rohrzuckers 831
Rohrzucker; Fruchtzucker; Triticin 832
Acetonitrose 833
Matezit, Matezodambose 834
Quercetin; Amygdalin; Frangulin 835

Eiweifskörper:

Zersetzungsproducte der Eiweifskörper 835
Stickstoff der Eiweifskörper 836
Verbindung mit Kupferoxyd; Niederschlag durch Chlorzink; Hühnereiweifs 839
Beziehungen der Eiweifskörper 840

Pflanzenchemie:

Pflanzenernährung; Aufnahme von Alkalisalzen 840
Kohlensäurezerlegung durch Pflanzen 841
Zuckerrüben; herbstliche Färbung der Blätter 842
Einflufs des Leuchtgases; Einflufs der Jahreszeit auf die chem. Bestandtheile; Kalkfällung durch Laichkraut 843
Parenchym; Kork; Stroh; Humussäure 844
Chlorophyll; Santonsäure 845
Atractylsäure 846
Curcumin; Brasilin; Glycyrrhizin; Heu 847

Rebthränenflüssigkeit; Lichenin, jodbläuender Stoff 848
Kartoffeln 849
Spargel; Wicken; Senf 850
Tabak; Thee 851
Kaffee; Mohn, Opium 853
Chinarinden 854
Manna; Aloë; Kirschlorbeer 855
Aconitum; Veratrum album, Jervasäure 856
Igasursäure; Atropingehalt der Belladonnablätter 857
Indischer Hanf; Senegawurzel; Orangeschalen 858
Thamusbeeren; Wachholderbeeren 858
Sonnenblume; Liatris odoratissima; Baumwollenstaude; Acanthus malabarica; Amaranthus Blitum 859
Karakin; Bertholletia excelsa 860
Azadirachta indica; Pappelknospen 861
Caryophyllin 862
Cascarillin; Zimmt; Cubebensäure; Mutterkorn; Mycosterin und Mycoraphin 863
Agaricus foetens; Muscatnufsöl; Orangenschalen; Acorus calamus . 864
Kamillenöl; Eucalyptol; Arnica montana; Unona odoratissima . . 865
Pastinaca sativa; Wermuthöl; Erigeron canadense 866
Pfeffermünzöl; Tolu- u. Perubalsam; Guajakharz; Ammoniacum; Weihrauch 867
Pflanzenwachs 868

Thierchemie:

Ernährung 868
Gewebsbildung; Fütterungsversuche 869
Assimilation von phosphors. Kalk; Hippursäureausscheidung . . 870
Einflufs von Luftdruckänderung 871
Athmung der Frösche und Fische 871
Oxydation im Organismus; Knochen; Knorpel 872
Zucker im Blut; Glycogenbildung 873
Blut 874
Hämoglobin; Fleischextract; Milch 875
Milchgerinnung u. Muskelerstarrung 876
Bengalische Kuhmilch; Harn 876
Harnstoffausscheidung; Harnsteine 877
Galle 878
Cholsäure 879
Neurin; Pepsin 880
Pepton; Wollfett; Fibroïn 881
Canthariden; Ringelnatternei; Flüssigkeiten von Fischen und Crustaceen 882

Hausenblase; Ohrenschmalz; Eiweiſskörper; Hämoglobin; Einwirkung von Chlorcalcium auf den Thierorganismus 883
Giftigkeit von Tetramethyl- und Tetraamylammonium 884
Fäulniſs im Thierorganismus 884

Gährung und Fermente:

Alkoholische Gährung durch Mucor Mucedo 885
Alkoholische Gährung gegen Druck; Gährungswidrigkeit des Thymols und des Borax; Conserviren der Hefe 886
Milchgerinnung, Mikrocymen, Bacterien 887
Schimmelbildung auf Lösungen organischer Säuren 887

Analytische Chemie.

Allgemeines:

Dogma und Beweis; qualitative Analyse; Normalsäure 888
Titerstellung von Säuren; Alkalimetrie; Lackmustinctur 889
Oxalsäure zur Titerstellung; Mesitylenchinon und Alizarin als Indicatoren; Reagenspapiere 890
Schwerlösliche Salze gegen Lackmuspapier; Schwefelwasserstoffwasser 891
Molybdänsäure zum Nachweis oxydirender Substanzen; Nachweis der Metalle 892
Löthrohranalyse 892
Gesteinsanalyse; Zerstörung organischer Stoffe bei der gerichtlichen Analyse 896
Nachweis von Phosphor, von giftigen Alkaloïden 898
Metalle gegen Wasser 899

Erkennung und Bestimmung unorganischer Substanzen:

Sauerstoffbestimmung 899
Reagentien auf Wasserstoffhyperoxyd 900
Härtebestimmung des Wassers 900
Bestimmung der Schwefelsäure im Wasser 903
Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Wässern 904
Nachweis der salpetrigen Säure, Bestimmung der Salpetersäure im Wasser 905
Wasseranalyse 907
Schwefel, Nachweis und Bestimmung 908
Bestimmung der schwefligen Säure, der Selensäure 910
Chlorbestimmung 910
Erkennung u. Bestimmung der unterchlorigen Säure 911
Chlorkalkprüfung; Nachweis und Bestimmung des Jods; Nachweis von Jodsäure 912

Trennung der Jod- und Ueberjodsäure 913
Salpeter-, Chlor- und Jodsäurebestimmung 913
Stickstoffbestimmung 915
Nachweis von Salpetersäure u. salpetriger Säure 917
Nachweis und Bestimmung von Ammoniak 917
Phosphorerkennung; Phosphorsäurebestimmung 919
Phosphatanalyse 922
Superphosphatanalyse 923
Uranrückstände; Molybdänrückstände 924
Arsen, Nachweis u. Bestimmung 924
Kohlenstoffbestimmung 925
Kohlensäurebestimmung 928
Nachweis von Kohlensäure, von Bor; Kieselsäurebestimmung . . 929
Kali, Bestimmung u. Trennung von Natronsalzen 930
Salpeterprüfung; Schiefspulver; schwefels. Alkalien 931
Prüfung von Jodkalium u. Bromkalium 932
Trennung des Baryums von Strontium u. Calcium 933
Kalk- und Magnesiabestimmung 933
Prüfung von schwefels. Thonerde 934
Trennung von Thonerde u. Eisenoxyd 934
Bestimmung der Thonerde u. des Eisens in Phosphaten 934
Volumetrische Bestimmung des Eisens mittels Natriumhyposulfit . 935
Bestimmung von Eisen, von Mangan, von Kobalt 936
Nickel; Chromeisenstein; Chromoxyd u. Phosphorsäure 937
Trennung des Chroms vom Uran 937
Chromgelbprüfung; Zinktitrirung 939
Kupfer, Nickel; Blei in schwefelhaltenden Erzen; Bleiglanz; Bleierze 940
Trennung von Blei u. Kupfer, Wismuth u. Blei; Wismuthbest. . 941
Prüfung der Zinnerze; Titansäurebestimmung 942
Molybdänsäure 943
Vanadin, Bestimmung, Trennung von Thallium 944
Quecksilber, Bestimmung, Nachweis im Harn 945
Scheidung des Silbernitrats vom Kupfernitrat; Chlorsilber, Silberprobe 946
Gold, Bestimmung u. Erkennung 947

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen:

Elementaranalyse 948
Bestimmung des Chlors u. der Alkalien in organ. Substanzen . . 949
Entdeckung der Blausäure und einiger Alkaloïde 950
Bestimmung des Methylalkohols im Holzgeist, des Alkohols . . 951
Prüfung von Alkohol, Fuselöl 953
Chloralhydrat; Glycerin; Dynamit 954
Eisessig; Paraffin in Stearinkerzen 955
Prüfung von Schmierseife, von Oelen 956
Weinsäure; Mineralöle u. fette Oele 957

Anthracenbestimmung 957
Phenol und Kreosot 958
Anilinfarbstoffe 959
Erkennung einiger Pflanzenstoffe insbesondere von organischen Basen 960
Opium, Chinin, Morphin; Curarin, Strychnin 961
Solanin, Solanidin 962
Digitalin; Emetin, Aconitin, Nicotin 963
Caffeïn, Strychnin 964
Zucker 964
Zuckersäfte, Rübensäfte 968
Traubenzucker; Dextrin, Gummi 969
Citronensäure 970
Gerbsäure; Farbstoffe; Curcuma im Rhabarber u. Senf 971
Prüfung von Rothwein auf Cochenille 971
Prüfung ätherischer Oele 972
Perubalsam; Kaffeesurrogate; Thee 973
Chocolade; Milchprüfung 974
Frauenmilch; Käse; Prüfung von Mehl u. Brod 975
Getreide- u. Leguminosenmehl; Bierprüfung 976
Hopfenprüfung auf schwefl. Säure; Gallenprobe 977
Harnanalyse; Jod- u. Zuckerbest. im Harn 978
Harnstoffbestimmung 979
Harnsäurebestimmung; Harnsteine aus Cystin 980
Blut, Bestimmung und Nachweis 980
Sauerstoffbestimmung im Blut u. Wasser 981
Hämoglobin 982
Fleischextract 983

Apparate . . . . 983 bis 988

Technische Chemie.

Metalle, Legirungen:

Goldgewinnung 989
Münzen; Silber, Amalgamationsverfahren 990
Verarbeitung der Tellurschliche 991
Blei, Hartblei; Zinn aus Weifsblechabfällen 992
Kupfer; Bronze; Phosphorbronze 993
Nickel 994
Mangan für Argentan; Aluminium 995
Eisen, Roheisen, Stabeisen, Stahl . . . . . . 995 bis 1006
Galvanoplastik; Metallüberzüge 1007
Metallgufs im Vacuum 1008

Metalloïde, Säuren, Oxyde, Salze:

Wasserstoffbereitung 1008
Dampfkesselspeisewasser; Kesselstein; Explosion durch Wasserdampf; Eismaschinen 1009
Kohlefilter für Wasser 1010
Chlorbereitung 1011
Pyritröstöfen; Schwefelsäurefabrikation 1013
Arsengehalt der Pyrite in den Producten der Sodafabriken . . 1014
Reinigung der Schwefelsäure von Arsen 1014
Schwefelsäurefabrikation 1015
Feuergefährlichkeit der rauchenden Salpetersäure 1015
Oxalsäuregewinnung 1016
Chlorkalium aus Stafsfurter Salzen; Salzgewinnung 1018
Sodafabrikation 1018
Wasserglas 1019
Natriumsilicat; Borax 1020
Ammoniaksalzfabrikation; Patentkreide 1021
Magnesiumcarbonat; Schmirgel; Alaun 1022
Ultramarin 1023
Zinnchloridbereitung 1024
Bleiweifs 1025
Silbersalze 1026

Explosive Körper; Zündwaaren:

Sprengmittel; Pulversorten 1026
Schiefspulversatz; Schiefsbaumwolle; Dynamit 1027
Verbrennungswärme explosiver Substanzen 1028
Explosionskraft; Zünder 1030
Neue Explosivkörper 1031
Signalfeuersätze; rothe Zündschnüre; Zündhölzer 1032

Mörtel, Thonwaaren, Glas:

Cement 1033
Mörtel 1034
Künstliche Steine; Schlacken für Bauzwecke 1035
Feuerfestigkeit der Bausteine; feuerfester Thon 1036
Dinassteine, Dinasziegeln 1038
Farbe der Ziegel 1039
Glasur für Thongeschirr; Porcellan 1040
Polirgold; Glasflüsse; entglastes Glas 1041
Glasfärbung; Mousselinglas: Manganlaugen für Glasindustrie . . 1042

Agriculturchemie, Dünger, Desinfection:

Agrikulturchemie; Wasserkulturen von Hafer 1042

Vegetationsversuche mit Pinus maritima; Pflanzen gegen schweflige Säure 1043
Stickstoffaufnahme 1044
Aufnahme von Aschenbestandtheilen; Salpeterbildung u. -Zersetzung im Boden 1045
Düngerwirkung auf den Ackerboden 1046
Künstlicher Dünger; Guano 1047
Ausgelaugte Holzasche; Kalidünger 1048
Phosphate; städtische Abfälle 1049
Desinfection 1051

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle:

Fleischextract 1053
Gefärbte Wurst 1054
Präservirtes Fleisch 1055
Nahrungsmittelconservirung 1056
Fleischmehl; Eieralbumin; Conservirung der Eier 1057
Nahrung und Leistung; Butter 1059
Talg; Fettzersetzung; Seife 1060
Ammoniakseife; Seifenwässer 1062
Glycerin 1063
Gerberei; Haare, Filz 1064
Leim 1065
Honig 1066

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle:

Getreide; Mehl; Brod 1067
Stärke 1068
Oele 1069
Schmalzöl, Schmalzbutter 1070
Zuckerrüben; Rübengummi 1071
Reinigung der Zuckersäfte; Knochenkohle 1072
Rübenrohzucker 1074
Melasse; Bier aus Runkelrüben; Maische 1075
Malzextract; Malztreber; Klärung des Biers 1076
Hopfenextract; Braumethode; Lüften von Most u. Wein . . . 1077
Säure im Wein; Weinconservirung 1078
Weinanalysen; Gefrieren alkoholischer Flüssigkeiten . . . 1079
Kumys; Kirschwasser; Alkoholometrie 1080
Chloralhydrat 1081
Gemüse; Aepfel; Kaffeeextract 1082
Verschiedene Nahrungsmittel 1083

Heizung und Beleuchtung:

Holzverkohlung 1083

Lignit; Braunkohlen 1084
Steinkohlen 1086
Koks 1090
Kohlenabfälle 1091
Steinkohlentheer- u. Theerpech; Petroleum 1092
Mineralschmieröle 1093
Paraffin 1095
Asphalt; Leuchtgas 1096
Sauerstoffbeleuchtung 1099
Flamme 1100

Harze, Lacke, Firnisse:

Kautschuk 1101
Weingeistfirnifs; Lack; Oelfarben 1103
Polirwachs 1104
Frictionssiegellack 1105

Pflanzen- und Thierfaser, Färberei:

Holzconservirung; Papier aus Holz 1105
Filtrirpapiere, Fliegenpapier, Seidenpapier 1106
Vegetabilisches Pergament; Pauspapier; Gespinnstfasern; Seidenraupen 1107
Entfetten u. Bleichen der Wolle; Shoddywolle 1108
Bleichen vegetabilischer Faser 1109
Antichlor; Feuerschutz von Geweben; Beizen 1110
Druckfarben 1112
Antimonblau 1113
Indigo 1114
Theerfarben; Anilinroth 1115
Anilingrün 1116
Anilinblau 1117
Anilinschwarz 1118
Gelb auf rothem Wollengarn 1120
Anilinfarben, auf Pflanzenfaser; Safranin 1121
Krappfarben; Anthracen; Alizarin 1122
Purpurin; Druckfarben mit Naphtylamin 1123
Färben der Noppen; Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe; Prüfung der Farben auf Geweben 1124
Zinnüberzug auf Geweben 1125
Brocatfarben; Färben von Handschuhen 1126
Färben von Stroh, Haaren, Filz, Schmuckfedern, Kautschuk 1127
Kohlebilder auf Geweben; Tinte 1128

Photographie:

Lichtbilder; Silberhaloïdsalze gegen Licht 1129

Albertotypie; photographische Chemikalien 1130
Photolithographie 1131
Lichtdruck; polychrome Photographien 1132
Uebertragen von Photographien 1133

Mineralogie.

Allgemeines:
Nomenclatur; Krystallformen 1134
Constitutionsformeln; Mikroskopie 1135
Mineralien Oesterreichs, Deutschlands; Wismuthmineralien . . 1135

Elemente:
Schwefel; Diamant 1136
Graphit 1137
Arsen, Arsenglanz 1138
Gold 1139
Kupfer 1140

Telluride; Arseno-Antimonide; Arsenide; Arsenosulfuride; Sulfuride:
Tellurmineralien, Tellurwismuth 1140
Montanit 1142
Jeypoorit, Syepoorit 1143
Arit, Breithauptit; Arsenkupfer 1144
Rothnickelkies; Weifsnickelkies; Spathiopyrit, Speiskobalt . . 1145
Tellurmineral; Wismuthglanz; Auripigment, Realgar; Bleiglanz; Zinkblende; Metacinnabarit 1146
Horbachit; Magnetkies; Rothgiltig; Bournonit; Jordanit . . . 1147
Enargit 1148

Oxyde (RO_2; R_2O_3; RO; RO + R_2O_3):
Bergkrystall 1148
Quarz; Krokydolith 1149
Novaculit; Tridymit; Opal 1150
Kieselguhr; Anatas, Brookit; Zinnerz; Antimonoxyd . . . 1151
Korund 1152
Uranosphärit; Eis 1160
Magneteisen; Spinell; Delafossit; Lithiophorit 1161

Silicate:
Mangankiesel; Jeffersonit 1161
Bustamit; Augit; Hornblende 1162
Strahlstein, Enstatit; Anthophyllit 1163

Nephrit 1164
Olivin; Willemit; Kieselwismuth, Agricolit; Arsenikwismuth . . 1165
Feldspathe 1165
Orthoklas, Albit; Andesin, Oligoklas; Gymnit 1166
Andesin; Labrador; Plagioklas 1167
Obsidian 1168
Bouteillenstein; Tschermakit; Saussurit 1169
Leucit; Wernerit; Mejonit; Gehlenit, Vesuvian 1170
Granat; Pyrop; Monzonit; Epidot; Zoïsit 1171
Beryll, Smaragd; Staurolith 1172
Allanit; Milarit; Glimmer 1173
Margarit, Emerylith; Gilbertit; Manganophyll; Ottrelit . . . 1174
Serpentin; Kieselzink; Kieselkupfer; Kaolin 1175
Thon; Scolezit, Poonalith; Phillipsit, Natrolith, Apophyllit; Limbachit 1176
Hygrophilit 1177
Nefediewit; Chalkomorphit; Uranotil 1178
Hydrotachylit; Lesleyit; Pyrosklerit?; Pennin; Chlorit . . . 1179

Silicate mit Titanaten, Boraten, Vanadinaten, Fluoriden, Chloriden:

Sphen 1180
Axinit; Ardennit, Dewalquit 1181
Silicate mit Chlor oder Fluor; Chondrodit; Mikrosommit . . . 1182

Titanate; Niobate; Molybdate; Wolframiate:

Titaneisen 1183
Perowskit; Columbit; Molybdänblei; Wolfram 1184

Phosphate; Arseniate:

Triplit; Kjerulfin 1185
Apatit, Phosphorit, Osteolith 1186
Amblygonit; Ehlit, Pseudomalachit; Wawellit 1187
Struvit; Childrenit; Kalkuranglimmer, Kupferuranglimmer . . 1188
Beraunit; Montebrasit, Hebronit; Tirolit 1189
Pharmakolith, Pikropharmakolith; Arseneisensinter . . . 1190
Walpurgin, Trögerit, Zeunerit, Uranospinit 1190
Arseniosiderit 1191

Carbonate; Borate, Sulfate, Sulfate mit Carbonaten:

Weißbleierz; Kalkspath, Kreide; Dolomit 1192
Magnesit, Pinolit 1193
Ankerit; Eisenspath; Sphärosiderit; Trona 1194
Kupferlasur; Schröckingerit 1195
Boronatrocalcit, Borax; Kryptomorphit, Priceït; Arcanit . . . 1196

Schwerspath; Bleivitriol 1197
Lanarkit; Brochantit, Langit, Königin; Warringtonit . . . 1198
Linarit; Aluminit; Maxit, Leadhillit 1200

Chloride; Organoïde; unbekannte Mineralien:

Sylvin; Atakamit 1201
Anthrakoxen, Middletonit, Tasmanit 1202
Aragotit; Petroleum; Trautwinit 1202
Kornit, Erlan; Atelestit 1203

Pseudomorphosen:

Faserquarz nach Krokydolith; Serpentin nach Olivin 1203
Talk nach Pektolith 1204
Franklinit mit Manganoxydhydrat nach Kalkspath 1205
Malachit nach Atakamit; Wismuthspath nach Scheelspath; Chlorsilber nach Silber 1205
Sandstein nach Steinsalz 1206

Chemische Geologie.

Allgemeines; Topographie:

Sedimentäre Gebirgsschichten; Metamorphismus 1207
Verwitterung; Oolithe; Kalkconcretionen 1208
Topographie 1208

Gesteinsanalysen:

Gneiſs 1209
Granit; Granitsyenit; Wolynit; Granulite 1210
Porphyrite 1213
Porphyr 1214
Felsarten von Queensland 1215
Diorit; Eukrit; Serpentin; Augitophyr 1217
Tuff, Eruptivgesteine, Trachyt, Andesit . . . . 1218 bis 1220
Dolerit; Basalt; Tachylyt 1221
Buchonit; Trachyt 1222
Laven, Vesuvasche; Stalagmiten; Schiefer 1224
Buntsandstein; Röth 1226
Kalk; Dolomit 1227
Kreidekalk 1228

Emanationen:

Gase des Vesuvs 1229

Wasseruntersuchungen:

Meerwasser 1231
Seewasser 1232
Flufswässer 1233

Quellenwässer:

Deutsche 1235
Schweizer 1240
Oesterreichische 1242
Französische 1242
Spanische 1243
Englische 1243
Russische 1245
Asiatische 1245
Amerikanische 1246

Meteoriten:

Allgemeines 1248
Deutsche 1250
Französische 1250
Spanische 1250
Afrikanische 1251
Amerikanische 1251



Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Am. Chemist	bedeutet :	The American Chemist, edited by Chas. F. Chandler und W. H. Chandler. — New-York.
Ann. Chem. Pharm.	„	Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von F. Wöhler, J. Liebig, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.
Ann. chim. phys.	„	Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz. — Paris.
Ann. min.	„	Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
Arch. néerland.	„	Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par E. H. v. Baumhauer. — La Haye.
Arch. Pharm.	„	Archiv der Pharmacie, redigirt von E. Reichardt. — Halle a. S.
Berg. Hütt. Ztg.	„	Berg- und Hüttenmännische Zeitung, red. von Br. Kerl und Fr. Wimmer. — Leipzig.
Berl. Acad. Ber.	„	Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
Deutsch. ch. Ges. Ber.	bedeutet :	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.
Bull. soc. chim.	„	Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procés-verbal des séances, les mémoires présentés à la société et l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée; par MM. J. Bouis, P. T. Clève, G. Daremberg, Ph. de Clermont, P. P. Dehérain, Ch. Friedel, Ch. Girard, A. Henninger, F. de Lalande, F. Le Blanc, A. Riche, G. Salet, P. Schützenberger, G. Vogt, E. Willm, A. Wurtz.
Chem. Centr.	„	Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.
Chem. News	„	Chemical News, edited by W. Crookes. — London.
Chem. Soc. J.	„	The Journal of the Chemical Society of London. — London.
Compt. rend.	„	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Dingl. pol. J.	„	Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler. — Augsburg.
Gazz. chim. ital.	„	Gazzetta chimica italiana. — Palermo.

Jahrb. geol. Reichsanst. bedeutet : Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Jahrb. Min. bedeutet : Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. — Stuttgart.

Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. bedeutet : Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.

Instit. „ L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.

J. pr. Chem. „ Journal für praktische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe. — Leipzig.

Lond. geol. soc. Q. J. bedeutet : The Quarterly Journal of the Geological Society. — London.

Lond. R. Soc. Proc. bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.

Monit. scientif. bedeutet : Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.

N. Arch. ph. nat. „ Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période. — Genève.

N. Jahrb. Pharm. „ Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer; herausgegeben von F. Vorwerk. — Speyer.

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.

N. Rep. Pharm. „ Neues Repertorium für Pharmacie; von L. A. Buchner. — München.

Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane, W. Thomson and W. Francis. — London.

Pogg. Ann. „ Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben von J. C. Poggendorff. — Leipzig.

Rep. Br. Assoc. „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Russ. Zeitschr. Pharm. „ Pharmaceutische Zeitschrift für Rußland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von A. Peltz.

Sill. Am. J. bedeutet : The American Journal of Science and Arts; J. D. Dana and B. Silliman. — Newhaven.

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet : Vierteljahrsschr. für praktische Pharmacie; herausgegeben von G. C. Wittstein. — München.

Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Zeitschr. anal. Chem. „ Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.

Zeitschr. geol. Ges. „ Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. — Berlin.

Weitere Abkürzungen entsprechen den obigen oder den ausführlichen Titeln so nahe, daſs von einer erschöpfenden Verzeichnung hier abgesehen werden darf.

Corresp.	bedeutet	Correspondenz
corr.	„	corrigirt
red.	„	reducirt
Gew.	„	Gewicht
Thl.	„	Theil.



In diesem Jahresbericht bedeuten die Symbole der Elemente die nachverzeichneten *Atomgewichte* :

Aluminium	Al=27·4	Jod	J=127	Sauerstoff	O=16
Antimon	Sb=122	Kalium	K=39	Schwefel	S=32
Arsen	As=75	Kobalt	Co=59	Selen	Se=79
Baryum	Ba=137	Kohlenstoff	C=12	Silber	Ag=108
Beryllium	Be=9·2 [1])	Kupfer	Cu=63·4	Silicium	Si=28
Blei	Pb=207	Lanthan	La=92·5	Stickstoff	N=14
Bor	Bo=11	Lithium	Li=7	Strontium	Sr=87·6
Brom	Br=80	Magnesium	Mg=24	Tantal	Ta=182
Cadmium	Cd=112	Mangan	Mn=55	Tellur	Te=128
Calcium	Ca=40	Molybdän	Mo=96	Thallium	Tl=204
Cäsium	Cs=133	Natrium	Na=23	Thorium	Th=231
Cerium	Ce=92	Nickel	Ni=59	Titan	Ti=50
Chlor	Cl=35·5	Niobium	Nb=94 [3])	Uran	U=120
Chrom	Cr=52	Osmium	Os=200	Vanadium	V=51·3 [4])
Didym	Di=95	Palladium	Pd=106	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=56	Phosphor	P=31	Wismuth	Bi=208
Erbium	Er=113·7	Platin	Pt=198	Wolfram	Wo=184
Fluor	Fl=19	Quecksilber	Hg=200	Yttrium	Y=59·7
Gold	Au=196	Rhodium	Rh=104	Zink	Zn=65
Ilmenium	Il=105	Rubidium	Rb=85·4	Zinn	Sn=118
Indium	In=113·4 [2])	Ruthenium	Ru=104	Zirkonium	Zr=90
Iridium	Ir=198				

[1]) Beryllerde = BeO. — [2]) Indiumoxyd = In_2O_3. — [3]) Niobiumchlorid = $NbCl_5$. — [4]) Vanadinsäure = VO_3.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scala.

Die **abgekürzten Bezeichnungen der Maafse und Gewichte** folgen der Aufstellung der kaiserlichen Eichungscommission. Dieselben „sollen möglichst geeignet sein, ein Gemeingut der Literaturen aller derjenigen Nationen zu werden, welche das metrische System anwenden". (Sie unterscheiden sich von den kurz vorher von Friedrich Vieweg und Sohn ausgegangenen Vorschlägen durch die Vermeidung grofser Buchstaben.)

Längenmaafse:

Kilometer	km
Dekameter	dkm
Meter	m
Decimeter	dcm
Centimeter	cm
Millimeter	mm.

Flächenmaafse:

Hektar	ha
Quadratdekameter oder Ar	a
Quadratmeter	qm
Quadratdecimeter	qdcm
Quadratcentimeter	qcm
Quadratmillimeter	qmm.

Körpermaafse:

Kubikmeter	cbm
Hektoliter	hl
Kubikdecimeter oder *Liter*	l
Kubikcentimeter	cbcm
Kubikmillimeter	cbmm.

Gewichte:

Kilogramm	kg
Dekagramm	dkg
Gramm	g
Decigramm	dcg
Centigramm	cg
Milligramm	mg.

Sonstige Maafseinheiten:

Meterkilogramm	mkg
Atmosphäre	atm
Calorie oder Wärmeeinheit	cal
Proc.	Procent
Prom.	Promille.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde.

C. Hintze (1) hat den *Einfluſs der Substitution von Chlor und Brom für Wasserstoff auf die Krystallform von Naphtalinderivaten* betrachtet. Die nachfolgende Zusammenstellung giebt die Namen und Zusammensetzung der monoklinometrisch krystallisirenden Substanzen, das Axenverhältniſs a : b : c (Klinodiagonale : Orthodiagonale : Verticale), den Axenwinkel γ und die vordere Prismenkante p : p, eingeklammert wenn die Flächen des primären Prismas nicht beobachtet worden sind :

		a : b : c	γ	p : p
I. Naphtalin-Tetrachlorid	$C_{10}H_8Cl_4$	0·76733 : 1 : 0·70035	112°25·8′	109°20′
II. Monochlornaphtalin- „	$C_{10}H_7Cl, Cl_4$	0·79275 : 1 : 0·74698	118°37·0′	110°20′
III. 1. Dichlornaphtalin- „	$C_{10}H_6Cl_2, Cl_4$	0·75214 : 1 : 1·2850	115°40·9′	(110°44·8′)
2. Dibromnaphtalin- „	$C_{10}H_6Br_2, Cl_4$	0·75214 : 1 : 1·2850	115°40·9′	(110°44·8′)
3. Dichlornaphtalin-Tetrabromid	$C_{10}H_6Cl_2, Br_4$	0·79232 : 1 : 1·2334	114°51·8′	(108°34·7′)
4. Monochlorbromnaphtalin-Tetrabromid	$C_{10}H_6ClBr, Br_4$	0·80787 : 1 : 1·2425	114°17·5′	(108°18·3′)
IV. 1. Tribromnaphtalin-Tetrabromid	$C_{10}H_5Br_3, Br_4$	0·73801 : 1 : 1·0276	108°24·9′	110°
2. Dibrommonochlornaphtalin-Tetrabromid	$C_{10}H_5Br_2Cl, Br_4$	0·71654 : 1 : 1·0178	106°25·8′	111°.

Die Vergleichung von I, II und III. 1. zeigt, daſs bei der Substitution von Chlor für Wasserstoff im Naphtalintetrachlorid die Winkel einer Krystallzone ganz nahe gleich bleiben, gerade wie es bei den Benzolderivaten von Groth (2) nachgewiesen ist, daſs also auch hier die morphotropische Einwir-

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 6, 177 ; J. pr. Chem. [2] 8, 251 ; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 593. — (2) Jahresber. f. 1870, 3.

kung sich nur auf gewisse krystallographische Richtungen erstreckt; hier entweder mehr auf die Schiefe des Axenwinkels, oder mehr auf den Werth der Verticalaxe. Ein einfaches Gesetz über die Gröfse der Aenderung läfst sich indefs aus dieser Reihe nicht ableiten. Jedenfalls aber finden hier ganz ähnliche gesetzmäfsige Beziehungen statt wie bei den Benzolderivaten, nur sind die durch Eintritt von Chlor für Wasserstoff bewirkten morphotropischen Aenderungen bezüglich der Naphtalinderivate viel geringer als in Bezug auf die einfacheren Benzolderivate. Es vermag also ein substituirendes Atom in den Eigenschaften eines complicirteren Moleküls nur eine geringere Aenderung hervorzubringen als in denen eines aus weniger Atomen bestehenden Moleküls. — Aus einer Vergleichung der Körper der obigen Gruppe III mit einander geht die *Isomorphotropie* des Chlors und Broms in Bezug auf die Naphtalinverbindungen hervor. Es können beliebig viele und beliebig welche (substituirte oder addirte) Chloratome durch Bromatome ersetzt werden, ohne dafs die entstehenden Verbindungen aufhören isomorph zu sein. Es ist aber unbedingt anzunehmen, dafs diese Isomorphie nur dann bestehen bleibt, wenn für ein Chloratom ein substituirtes Bromatom an der nämlichen Stelle des Moleküls eintritt. Anderenfalls müfste ein Product entstehen, welches einem Isomeren der Chlorverbindung entspricht. Da nun isomere organische Verbindungen bisher niemals isomorph gefunden worden sind, so ist das noch weniger zu erwarten bei zwei derartig verschiedenen Körpern.

E. Jannettaz (1) hat die schon besprochenen (2) Untersuchungen über die *Fortpflanzung der Wärme in Krystallen* ausführlich mitgetheilt.

V. v. Lang (3) fand die *tetragonalen Krystalle des schwefels. Aethylendiamins* theils rechts theils links *circularpolarisirend*, ohne dafs hemiëdrische oder hemisymmetrische Formen hätten aufgefunden werden können. Die Lösung der Krystalle schien jedoch keine Wirkung auszuüben. Das damit, trotz seiner nicht

(1) Ann. chim. phys. [4] 29, 5 bis 82. — (2) Jahresber. f. 1872, 3. — (3) Pogg. Ann. 148, 496.

ganz analogen chemischen Formel, isomorphe schwefels. Platindiamin zeigte keine Circularpolarisation.

K. Haushofer (1) hat durch Feinpulvern verschiedener Mineralien, Theilen durch Schlämmen in mehrere Sedimente, und Analysiren der letzteren bestätigt gefunden, dafs es *krystallisirte Gemenge isomorpher und heteromorpher Körper* giebt, und dafs solche, deren Zusammensetzung einfache stöchiometrische Verhältnisse zeigt, mit Wahrscheinlichkeit für geschlossene chemische Verbindungen angesehen werden können.

Allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen.

Cannizzaro (2) hat der Chemical Society of London Betrachtungen vorgetragen über die *Lehrweise der theoretischen Chemie.* Derselbe vertritt die durch Seine Lehrerfahrung gewonnene Ueberzeugung, dafs nicht nur die Atomtheorie unentbehrlich ist, sondern dafs auch, um zu derselben zu gelangen, der lange und ermüdende Weg der Induction nicht wünschenswerth sei. Er steht nicht an, zu behaupten, dafs die sichere Grundlage und der logischste Ausgangspunkt der neueren Theorie der Moleküle und Atome die Theorie von Avogadro, Ampère, Krönig und Clausius über die Constitution der Gase sei, d. h. der Satz, dafs gleiche Volume verschiedener Gase bei gleichem Druck und bei gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten. — Eine derartige Darlegung der Lehren der theoretischen Chemie ist bereits von Alex. Naumann (3) praktisch durchgeführt worden.

H. C. Bolton (4) hat eine chronologische Zusammenstellung der über *Geschichte der Chemie* erschienenen Werke gegeben und hier und da kurze erläuternde Bemerkungen beigefügt.

A. Pfeilsticker (5) macht den Versuch, die Repulsiv-

(1) J. pr. Chem. [2] **7**, 147. — (2) Chem. Soc. J. [2] **10**, 941; Am. Chemist 1873, **3**, 245, 348, 381. — (3) „Allgemeine und physikalische Chemie" von Alex. Naumann; zugleich 1. Abth. des 1. Bds. von Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie, 6. Aufl.; Heidelberg, Carl Winter, 1873. — (4) Ann. of the Lyceum of Natural History, N. Y., **10**, 352 bis 361, Nov. 1873. — (5) Das Kinet-System, Stuttgart 1873, S. 1 bis 96.

kräfte und überhaupt den Kraftbegriff aus der Molekularphysik zu eliminiren, indem Er zu zeigen unternimmt, daſs man die Festigkeit der *Materie* nicht als einen a priori gegebenen Begriff oder als das Resultat der Wirkung abstoſsender oder ausziehender Kräfte, sondern vielmehr, ebenso wie die Wärme, als das Resultat umgewandelter Bewegung zu betrachten habe und dieſs auch könne, sobald man die Unendlichkeit der Materie in ihrer räumlichen Ausdehnung in den Rechnungen gehörig berücksichtige.

H. C. Bolton (1) giebt eine Uebersicht über die Gründer der *Atomphilosophie* unter vorwiegender Berücksichtigung der griechischen Philosophen.

C. R. A. Wright (2) macht Bemerkungen über die mit der atomistischen Hypothese zusammenhängende Phraseologie beim Lehren der Grundthatsachen der Chemie. — Derselbe (3) kommt ferner auf die Nachtheile der *Atomtheorie* zurück (4). — In einer Erörterung über Atome vermiſst ein Pseudonymus „Atom“ (5) bei manchen Chemikern die Unterscheidung zwischen der Atomtheorie von Leucipp und derjenigen von Dalton. Hieran knüpft Wright (6) wieder an und H. Hudson (7) erklärt in Hinsicht auf den Begriff des Unendlichkleinen, daſs das Unendliche weder ein Multiplum noch Submultiplum des Endlichen sein könne.

J. Clerk Maxwell (8) hat in einem Vortrag über *Moleküle* insbesondere auch die experimentellen Grundlagen und Bestätigungen der heutigen Erkenntnisse bezüglich der Molekularbewegungen erörtert. Eine Folge der fortwährenden raschen Bewegung der einzelnen Gasmoleküle ist die *Diffusion der Gase*, die nach und nach eintretende Vertheilung verschiedener in Berührung befindlicher Gase untereinander. Nach der mechanischen

(1) Am. Chemist 1873, **3**, 326. — (2) Chem. News **28**, 25. — (3) Chem. News **28**, 230. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1872, 6. — (5) Chem. News **28**, 281, 317. — (6) Chem. News **28**, 295. — (7) Chem. News **28**, 304. — (8) Phil. Mag. [4] **46**, 453 bis 462; Pharm. J. Trans. [3] **4**, 404, 492, 511; im Ausz. Naturforscher 1873, 419.

Gastheorie geht aber dieselbe Art der Bewegung vor sich in ruhiger Luft wie in den gegen einander diffundirenden verschiedenen Gasen, und der einzige Unterschied liegt darin, dafs die Wanderung der Moleküle von einem Orte nach dem anderen leichter verfolgt werden kann, wenn sie verschieden sind von denen, durch welche sie diffundiren. Es giebt kein Mittel, um eine ausgewählte Zahl von Luftmolekülen zu markiren, so dafs man sie verfolgen kann, nachdem sie gegen einander diffundirt; aber man kann ihnen einige Eigenschaften beilegen, durch welche man einen Beweis für ihre Diffusion erhält. Wenn z. B. eine horizontale Luftschicht sich horizontal bewegt, so werden die Moleküle, welche aus dieser Schicht in die darüber und darunter liegende diffundiren, ihre horizontale Bewegung mitzutheilen streben, während die Moleküle, welche aus der benachbarten Schicht in die sich bewegende hineindiffundiren, diese zur Ruhe zu bringen streben. Die Wirkung der Schichten auf einander ist ähnlich der zweier rauher Flächen, von denen die eine über die andere gleitet und sie reibt. Reibung nennt man diese Wirkung bei festen Körpern, bei Flüssigkeiten nennt man sie innere Reibung oder Viscosität. In der That ist es nur eine andere Art von Diffusion, eine seitliche Diffusion des Moments, und die relativen Werthe der *Reibung verschiedener Gase* können abgeleitet werden aus Beobachtungen über Diffusion der Materie durch lange, enge Röhren, nämlich über die sogenannte Transspiration der Gase, während die absoluten sich ergeben aus Versuchen über das Oscilliren von Scheiben in Gasen (1). — Ein anderer Weg, die Diffusion der Moleküle in der ruhigen Luft zu verfolgen, besteht darin, die obere Luftschicht in einem Gefäfse zu erwärmen und das Verhältnifs zu beobachten, in welchem diese Wärme den tieferen Schichten mitgetheilt wird. In der That ist diefs eine dritte Art von Diffusion, diejenige der Energie, und das Verhältnifs, in welchem sie stattfinden mufs, war berechnet worden (2) bevor directe bestätigende Ver-

(1) Vgl. z. B. O. E. Meyer, Jahresber. f. 1871, 44. — (2) Von R. Clausius, Pogg. Ann. 1862, **115**, 49.

suche über die *Wärmeleitungsfähigkeit verschiedener Gase* angestellt worden waren (1). — Alle drei Arten der Diffusion, die Diffusion der Materie, die Diffusion des Momentes (Reibung) und die Diffusion der Energie (Wärmeleitung) werden durch die Bewegung der Moleküle ausgeführt. Je gröfser die Geschwindigkeit der Moleküle ist und je weiter sie wandern, bevor ihre Bahnen durch Collisionen mit anderen Molekülen geändert werden, desto schneller wird die Diffusion sein. Da man bereits die Geschwindigkeit der Moleküle kennt (3), so liefs sich aus Loschmidt's (2) Versuchen über die Diffusion bestimmen, wie weit im Durchschnitt ein Molekül wandert, ohne an ein anderes zu stofsen, der „mittlere Weg" zwischen zwei Zusammenstöfsen ableiten und dann auch die Anzahl der Zusammenstöfse berechnen, welche jedes Molekül in einer Secunde erfährt. Folgende Tafeln enthalten die von Maxwell aus der mechanischen Gastheorie unter Zugrundelegung einschlägiger Beobachtungen abgeleiteten Zahlenwerthe :

Molekularverhältnisse.

	Wasserstoff	Sauerstoff	Kohlenoxyd	Kohlensäure
Molekülmasse	1	16	14	22
Mittlere Geschwindigkeit (3), bei 0° in 1 Sec., in m	1859	465	497	396
Mittlerer Weg, in $^1/_{10000000}$ mm	965	560	482	379
Anzahl der Stöfse, Millionen in 1 Sec.	17750	7646	9489	9720
Durchmesser, in $^1/_{10000000}$ mm	5·8	7·6	8·3	9·3
Masse, twenty-fifth grammes	46	736	644	1012

(1) Siehe J. Stefan, Jahresber. f. 1872, 43; F. Narr, Jahresber. f. 1871, 67; G. Magnus, Pogg. Ann. 1861, **112**, 497. — (2) Jahresber. f. 1870, 58. — (3) Maxwell versteht unter mittlerer Geschwindigkeit das arithmetische Mittel der verschiedenen Molekulargeschwindigkeiten, während Clausius (Pogg. Ann. 1857, **100**, 372, 376) die der mittleren lebendigen Kraft der Moleküle entsprechende Geschwindigkeit als die mittlere bezeichnet und berechnet hat.

*Diffusions*verhältnisse. Maafsstab : $\frac{(\text{Centimeter})^2}{\text{Secunden}}$

	berechnet	beobachtet	
Wasserstoff u. Sauerstoff	0·7086	0·7214	Diffusion der Materie, beobachtet von Loschmidt (1).
Wasserstoff u. Kohlenoxyd	0·6519	0·6422	
Wasserstoff u. Kohlensäure	0·5575	0·5558	
Sauerstoff u. Kohlenoxyd	0·1807	0·1802	
Sauerstoff u. Kohlensäure	0·1427	0·1409	
Kohlenoxyd u. Kohlensäure	0·1386	0·1406	
Wasserstoff	1·2990	1·49	Diffusion des Moments, Graham (2) und O. E. Meyer (3).
Sauerstoff	0·1884	0·218	
Kohlenoxyd	0·1748	0·212	
Kohlensäure	0·1087	0·117	
Luft		0·256	Diffusion der Temperatur, beobachtet von Stefan (4).
Kupfer		0·077	
Eisen		0·183	
Rohrzucker in Wasser		0·00000365	Voit (5).
(oder in 1 Tag		0·3144)	
Salz in Wasser		0·00000116	Fick (6).

C. Bender (7) betrachtet die Beziehungen zwischen der *Fortpflanzungsgeschwindigkeit* μ *des Schalls in Gasen und deren Molekulargewicht.* Bedeutet P die Expansivkraft des Gases, K den Coëfficienten 1·41 aus der specifischen Wärme bei constantem Druck durch die specifische Wärme bei constantem Volum, d das specifische Gewicht des Gases, so ist bekanntlich $\mu = \sqrt{\frac{KP}{d}}$, wonach für verschiedene Gase $\mu : \mu_1 = \sqrt{d_1} : \sqrt{d}$. Unter Zuziehung der Avogadro'schen Hypothese ist also die Schallgeschwindigkeit in verschiedenen Gasen der Quadratwurzel aus den Molekulargewichten umgekehrt proportional. Die Untersuchungen A. Kundt's (8) setzen nun auch den Chemiker in den Stand, die Schallgeschwindigkeit in Gasen zu bestimmen und als Mittel zur Ableitung des Molekulargewichts zu verwenden. Spannt man eine mit irgend einem

(1) Jahresber. f. 1870, 58. — (2) Jahresber. f. 1850, 98; f. 1863, 19. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1871, 44. — (4) Jahresber. f. 1872, 48.— (5) Jahresber. f. 1867, 95. — (6) Jahresber. f. 1855, 7. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 665. — (8) Pogg. Ann. 135, 337.

Gase gefüllte und an beiden Enden verschlossene Glasröhre von etwa 1 m Länge in der Mitte ein und streicht mit Hülfe eines nassen Tuchs von der Mitte nach dem Ende hin, so wird die Röhre in longitudinale Schwingungen versetzt, gleichzeitig schwingt aber auch das Gas innerhalb der Röhre mit. Die Bewegungen des Gases lassen sich fixiren durch Einbringung von Lycopodium in die Röhre vor dem Einfüllen und Abschmelzen. Es entsteht alsdann eine bestimmte Anzahl Staubfiguren im Inneren der Röhre, aus deren Anzahl man die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls in dem betreffenden Gase ermitteln kann. Angenommen es hätten sich bei einem Versuche in der Röhre 16 Staubfiguren gebildet, so wäre die Schallgeschwindigkeit in dem betreffenden Gase 16mal so klein als in dem Glase. Hat man verschiedene Röhren aus demselben Glase mit verschiedenen Gasen gefüllt, so liefert die Vergleichung der bei den einzelnen Versuchen gefundenen Verhältnifszahlen für die Schallgeschwindigkeit der Gase zu derjenigen des Glases das Verhältnifs der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls in den betreffenden Gasen. Werden die Röhren anstatt in der Mitte an einem um $^1/_4$ der ganzen Röhrenlänge von einem Ende entfernten Punkte eingespannt, so erhält man die Octave des vorherigen Tones und die Anzahl der Staubfiguren wird verdoppelt. Auf diese Weise von Kundt angestellte Versuche ergaben :

Eingeschlossenes Gas	Anzahl der Staubfiguren
Luft	32
Kohlensäure	40
Leuchtgas	20
Wasserstoff	9
Aetherdampf	über 50.

Die Schallgeschwindigkeit in den betreffenden Gasen steht zu diesen Zahlen im umgekehrten Verhältnifs, die Quadratwurzel aus den Dichten beziehungsweise Molekulargewichten derselben im directen Verhältnifs. Da die Schallgeschwindigkeit mit dem Drucke, unter welchem ein Gas steht, sich nicht ändert, so berechnet sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit μ_t bei t^0 aus derjenigen μ_0 bei 0^0 nach der Formel $\mu_t = \mu_0 \sqrt{1 + \alpha t}$, wo α

den Ausdehnungscoëfficient der Gase bedeutet. Für Dampfdichtebestimmungen müfste der Kundt'sche (1) Doppelapparat in Anwendung kommen, der auch in akustischer Beziehung gröfsere Vortheile bietet. Eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Schallgeschwindigkeiten verschiedener Gase mit den Molekulargewichten derselben wird die praktische Verwerthbarkeit des erwähnten Gesetzes zur *Ableitung des Molekulargewichts aus der Schallgeschwindigkeit* beweisen.

Gas	Molekularformel	Molekulargewicht	$\sqrt{\text{Molek.-Gew.}}$	Schallgeschwindigkeit	$\sqrt{\text{Molek.}} : \sqrt{H_2}$	Schallgeschwindigkeit von ... : Wasserstoff
Luft	—	—	—	1092'	—	—
Sauerstoff	O_2	32	5·65	1040	4 : 1	1 : 4
Wasserstoff	H_2	2	1·41	4164	—	—
Kohlensäure	CO_2	44	6·63	858	4·7 : 1	1 : 4·8
Kohlenoxyd	CO	28	5·29	1107	3·7 : 1	1 : 3·7
Stickoxydul	N_2O	44	6·63	859	4·7 : 1	1 : 4·7
Aethylengas	C_2H_4	28	5·29	1030	3·7 : 1	1 : 4·0.

A. Walter (2) untersucht, von den Differentialgleichungen der Bewegung ausgehend, hauptsächlich diejenigen Integrale der analytischen Mechanik, welche die Verbindung von Atomen und Elementarsystemen zu beharrlichen Molekülen ausdrücken. Unter den aus mechanischen Principien systematisch gefolgerten Hauptresultaten scheint Ihm das interessanteste : dafs die Abstände der Massencentra der Atome eines Moleküls von dem augenblicklichen Massenmittelpunkt dieses alle nahezu in eine und dieselbe oder in parallele Ebenen zu rücken streben, welche zur Rotationsaxe des Moleküls senkrecht sind, und dafs, wenn ein Molekül in einzelne, fester zusammengeschlossene Atomengruppen sich zergliedert, die getrennten Atome solcher Gruppen in demselben Sinne die Massencentra eben dieser zu umkreisen Neigung haben, in welchem die Theilmolekül-Centra ihren gemein-

(1) Pogg. Ann. **135**, 353. — (2) Untersuchungen über Molekularmechanik nach analytisch-chemischer Methode als mathematische Grundlage der chemischen Statik von Dr. Arwed Walter, Berlin 1873, S. 1 bis 216.

schaftlichen Massenmittelpunkt umlaufen, so dafs also mit der fortschreitenden inneren Ausbildung eines complicirteren Atomensystems die Ebenen der Rotationsbewegungen der Theilmoleküle mehr und mehr in den Zustand des Parallelismus treten. So werde es bis auf's äufserste wahrscheinlich, dafs jedes beharrliche *Molekül* aus inneren mechanischen Gründen in der Gestalt einer *rotirenden Atomenscheibe* auftritt. Von der Vorstellung der Atome als flacher Drehscheiben aus entwickelt Walter (1) die mechanische Ursache der *wechselnden Valenz* von Stickstoff, Phosphor u. s. w.

G. Hinrichs (2) giebt Betrachtungen und mathematische Entwickelungen bezüglich der *molekularen Rotation* der Gase und der Berechnung des Trägheitsmoments der Moleküle. — Derselbe (3) wendet diese Seine mechanische Theorie der Rotation der Moleküle, unter gleichzeitiger Berufung auf Seine (4) Molekularmechanik, an zur Berechnung der *Siedepunkte* und der *Molekularvolume* der isomeren *Chlorderivate des Aethylens* C_2H_4 und *Aethans* C_2H_6 und findet die berechneten Werthe in genügender Uebereinstimmung mit den beobachteten.

J. A. Groshans (5) hat Seine (6) Mittheilungen über die *Natur der Elemente* fortgesetzt.

Heinr. Baumhauer (7) kommt auf Sein (8) *natürliches System der chemischen Elemente* zurück.

Bottóne (9) kommt auf Grund theoretischer Betrachtungen zu dem Resultat, dafs die *Härte metallischer Elemente* proportional sei dem *specif. Gewicht*, dividirt durch das *Atomgewicht*, wobei als Maafs der Härte die Zeit genommen ist, welche ein gleichförmig rotirender Stahlpunze gebraucht, um bis zu einer gewissen Tiefe in die Masse einzudringen. Der Vergleich der Theorie mit der Erfahrung zeigt Uebereinstimmung.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1402. — (2) Compt. rend. 76, 1357, 1592. — (3) Compt. rend. 76, 1408. — (4) Vgl. auch Jahresber. f. 1867, 20. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 519, 528, 704, 1079, 1295, 1354. — (6) Jahresber. f. 1872, 6. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 652. — (8) Jahresber. f. 1870, 14. — (9) Chem. News 27, 215; Pogg. Ann. 150, 644 aus Am. J. Dec. 1872, 457.

In einem Aufsatz über die chemische Constitution der *elementaren Moleküle* hält es H. Kolbe (1) auf Grund Seiner Ansicht, daſs ein und dasselbe Element mit verschiedenen Valenzen chemische Verbindungen eingehen könne, für denkbar, ja fast wahrscheinlich, daſs 2 Atome des fünfwerthigen Phosphors einerseits und 2 Atome des dreiwerthigen Phosphors andererseits chemisch sich verbinden und neutralisiren, und daſs so zwei verschiedene Phosphormoleküle entstehen mit abweichenden physikalischen und chemischen Eigenschaften. Vielleicht werde schon bald in den chemischen Experimentalvorlesungen gelehrt werden, daſs der Graphit aus Molekülen des zweiwerthigen Kohlenstoffs $\overset{''}{C}.\overset{''}{C}$, die amorphe Kohle aus Molekülen des vierwerthigen Kohlenstoffs $\overset{''''}{C}.\overset{''''}{C}$ bestehe, und daſs das Molekül des Diamants aus drei Kohlenstoffatomen zusammengefügt, nämlich eine gesättigte Verbindung sei, bestehend aus 1 Atom des vierwerthigen und 2 Atomen des zweiwerthigen Kohlenstoffs $\overset{''''}{C}\left\{\begin{matrix}\overset{''}{C}\\ \overset{''}{C}\end{matrix}\right.$. Durch Annahme der Substituirung stelle sich dann das Acetylen $\overset{''''}{C}\left\{\begin{matrix}\overset{''}{C}\\ H_2\end{matrix}\right.$ als eine gesättigte Verbindung dar. Kolbe dehnt derartige Betrachtungen auch auf den *Schwefel* und auf die Beziehungen des *Ozons* zum gewöhnlichen Sauerstoff aus.

Lothar Meyer (2) macht einige Bemerkungen zur *Systematik der anorganischen Chemie.* Derselbe weist, wie auch früher in einer besonderen Schrift (3), darauf hin, daſs die Uebertragung des aus der Zusammensetzung gasförmiger Verbindungen hergeleiteten Begriffs des chemischen Werths auf tropfbare und starre Verbindungen sehr miſslich ist und daſs das Gesetz der Atomverkettung höchst wahrscheinlich erheblicher Modificationen, Einschränkungen oder Erweiterungen bedürfen wird, um von der Zusammensetzung auch der nicht

(1) J. pr. Chem. [2] 7, 112. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 101. — (3) „Die modernen Theorien der Chemie" von Lothar Meyer, 2. Aufl., 1872.

gasförmigen Verbindungen genügende Rechenschaft geben zu können.

Nach H. Hübner (1) verbinden sich auch bei den *Molekularverbindungen* durch die Natur der Stoffe bedingte Einheiten in bestimmten Verhältnissen. Diese den chemischen Kräften ganz gleichartig wirkenden Verbindungskräfte seien den Atomen zuzuschreiben, da jede Massenwirkung mit Kräften begabte Einheiten voraussetze. Die Atome wären also vordem für diese Verhältnisse nicht vollständig gebunden oder nur in leicht sich lösender Art verknüpft gewesen, sie konnten also noch Bestandtheile aufnehmen; ein oder viele Atome der Verbindung konnten andere Atome aufnehmen, oder, wie diefs auch bei anerkannten chemischen Verbindungen vorkomme, es konnte durch die vereinte Wirkung gleicher oder verschiedenartiger Atome auf ein hinzutretendes Atom eine Verbindung entstehen. Es sei also die Verbindungskraft auf die Atome zurückzuführen. Damit fielen die Molekularverbindungen mit einer Art der gewöhnlichen chemischen Verbindungen zusammen und zweitens müsse man den chemischen Atomen, aber nur unter verschiedenen Verhältnissen, verschiedene *Werthigkeit* zuschreiben. Die Werthigkeit drücke die Anzahl der Haftpunkte (Pole) chemischer Atome im Gaszustand aus (d. h. in dem letzten Zustand, in den die aus einander rückende Wärme die Stoffe zu versetzen vermag), gemessen durch irgend eine gemeinsame Einheit. Die so bestimmten stärksten Werthigkeiten brauchen aber nicht die kleinste Anzahl der auftretenden Werthigkeiten auszudrücken.

Armstrong (2) findet die Erscheinungen der *Isomerie* leichter verständlich, wenn man sich vorstelle, dafs isomere und metamere Körper verschiedene potentielle Energien besäfsen.

O. Richter (3) prüft und erklärt vom Standpunkt Seiner (4) *Typo-Nucleus-Theorie* die chemische Constitution der Bernstein-

(1) Ann. Chem. Pharm. **169**, 65. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 681 (Corresp.). — (3) Chem. News **28**, 75, 87, 246, 260. — (4) Jahresber. f. 1871, 12.

säure, Aepfelsäure und Weinsäure, die Einwirkung von Brom auf die Wasser-Salze der Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Maleïnsäure und Pyroweinsäure.

H. Schröder (1) hat Betrachtungen mitgetheilt über die *Volumconstitution der festen Körper.* Nach einer theoretischen Einleitung erläutert Derselbe die Methode und wendet dieselbe zunächst an auf die einfachen regulären Chloride, Bromide, Jodide und daran sich Anreihendes.

W. Müller (2) in Perleberg hat im Anschluſs an Seine (3) frühere Abhandlung die *Volumveränderung* fester Körper *bei der Bildung fester chemischer Verbindungen* betrachtet für den Fall, daſs man nicht das Volum aller Bestandtheile vor der Vereinigung im festen Zustande anzugeben vermag, indem Er berechnet, um wieviel gleiche Volume verschiedener fester Körper sich ausdehnen bei Aufnahme gleicher Gewichtsprocente von demselben fremden Stoffe. Die so sich ergebenden Volumveränderungen der festen Elemente bei der Bildung fester Oxyde, bei der Bildung von Oxydhydraten, von schwefels., von salpeters., von kohlens., von chlors. und von ein paar chroms. Salzen bestätigen die frühere Folgerung, daſs die Bestandtheile einer chemischen Verbindung um so fester gebunden sind, je mehr der ursprünglich von ihnen eingenommene Raum nach ihrer Vereinigung sich verkleinert hat.

V. de Luynes (4) wendet sich gegen die gewöhnliche Annahme, wonach das Zerfallen der Glasthränen nach dem Abbrechen des Schweifs eine Folge der Spannung ist, die durch die inneren Theile auf die äuſsere Hülle ausgeübt wird. Wenn man eine Glasthräne so über in einer Platinschale enthaltene Fluorwasserstoffsäure aufhängt, daſs der Schweif eintaucht, so kann man letzteren ganz auflösen ohne daſs die Glasthräne zerstört wird. Sobald aber die Säure den dickeren Theil der Glasthräne berührt, zerfällt der Körper in Stücke. Andererseits

(1) Pogg. Ann. Ergbd. **6**, 58 bis 85. — (2) Pogg. Ann. **149**, 38 bis 44. — (3) Jahresber. f. 1870, 18. — (4) Ann. chim. phys. [4] **30**, 289; Compt. rend. **76**, 346; Dingl. pol. J. **209**, 397; Chem. Centr. 1873, 210.

läfst sich das eingetauchte dicke Ende auflösen, während der Schweif intact bleibt. Läfst man bei verschiedenen Glasthränen die Einwirkung der Säure verschieden lange dauern, so zerfällt der Rest nicht mehr, wenn man den Schweif abbricht, wonach die innere Masse des Glases bei dem in gewöhnlicher Weise bewirkten Zerbrechen ohne Wirkung ist. Die Ursache der Stabilität der Glasthräne ist an der Stelle zu suchen, wo der dicke Körper in den Hals übergeht; bleibt dieser Theil unverletzt, so bewahrt auch die Glasthräne ihren Zusammenhang.

A. Cornu und J. Baille (1) schliefsen aus angestellten Versuchen, dafs die mittlere *Dichtigkeit der Erde* 5·56 beträgt, in Uebereinstimmung mit der von Cavendish gefundenen Zahl.

J. Moutier (2) entwickelt den Satz, dafs wenn zwei *Gase* bei 0° eine gleiche Zustandsänderung erfahren, der Unterschied der *inneren Arbeit* proportional ist dem Unterschied der Ausdehnungscoëfficienten bei constantem Volum.

M. v. Pettenkofer (3) zeigt an der Abnahme der Kohlensäure vom Spiegel der Marienquelle in Marienbad nach der über derselben befindlichen in einem leichtgezimmerten Bretterhause eingeschlossenen atmosphärischen Luft, wie letztere beständig in die von der Quelle ununterbrochen ausgehauchte Kohlensäure von oben hinabdringt, so dafs nur 5 cm über dem Quellenspiegel sich den Quellgasen schon mehr als 2 Vol.-Proc. atmosphärischer Luft von oben herab beigemischt haben, entgegengesetzt dem spec. Gewicht der Gase. Es findet also eine *rasche Verbreitung specifisch leichterer Gasschichten in darunter liegende specifisch schwerere statt.*

Nach Versuchen von Barthélemy (4) über den Durchgang von Gasen durch *colloïdale Membranen* vegetabilischen Ursprungs besitzen die natürlichen colloïdalen Oberflächen der Pflanzen, in Uebereinstimmung mit den Untersuchungen von Graham über die Dialyse der Gase durch Kautschuk, für

(1) Chem. News **27**, 211. — (2) Instit. 1873, 88. — (3) N. Rep. Pharm. **22**, 111; Dingl. pol. J. **208**, 71. — (4) Compt. rend. **77**, 427; Phil. Mag. [4] **46**, 251.

Kohlensäure ein Durchlassungsvermögen, welches 13mal so grofs ist wie dasjenige für *Stickstoff* und 6- bis 7mal so grofs wie dasjenige für *Sauerstoff*.

Theoretische Betrachtungen hatten C. Neumann (1) gelegentlich darauf geführt, dafs, wenn eine endliche Portion eines in einer unendlich langen (oder in sich selbst zurückkehrenden) Röhre eingeschlossenen Gases sich in einem anderen Dichtigkeitszustande befindet als das übrige Gas, eine an den beiden Enden dieser Portion künstlich erzeugte Temperaturdifferenz eine continuirliche Bewegung in dem ganzen unendlichen Gascylinder nach einer bestimmten Richtung hervorbringen mufs und zwar im Sinne von der kalten zur warmen Endfläche durch das betrachtete endliche Stück, wenn sich das Gas in diesem in dem Zustande der Verdichtung befindet.

Den Anforderungen dieser Theorie hat W. Feddersen (2) durch das Experiment entsprochen und, indem Er Platinschwamm oder Palladiumschwamm oder Gips oder Kieselsäure oder Magnesia usta als Scheidewand nahm, gefunden, dafs es eine allgemeine Eigenschaft der porösen Körper zu sein scheine, sobald sie in die Form von Diaphragmen gebracht sind, die Gase in der Richtung von der kalten zur warmen Seite durch sich hindurch zu ziehen. Diese, entgegengesetzt der gewöhnlichen Diffusion, auch dann eintretende Diffusionserscheinung, wenn an beiden Seiten des Diaphragmas dasselbe Gas unter demselben Druck sich befindet, belegt Feddersen mit dem Namen der *Thermodiffusion*. Derselbe macht noch darauf aufmerksam, dafs bei den Versuchen von Dufour (3) sich durch Diffusion eine Temperaturänderung zeige, bei den Seinigen durch Temperaturänderung eine Diffusion und zwar letztere in dem Sinne, dafs durch die Diffusion die stattfindende künstlich herbeigeführte Temperaturverschiedenheit, wenn man die von Dufour gefundenen Gesetze anwendet, durch den Vorgang selbst verringert wird.

(1) Ber. der königl. sächs. Ges. der Wissenschaften, Sitzg. vom 15. Febr. 1872. — (2) Pogg. Ann. 148, 302; Phil. Mag. [4] 46, 55; im Ausz. N. Arch. ph. nat. [2] 47, 74; Chem. News 27, 202. — (3) Jahresber. f. 1872, 48.

O. E. Meyer (1) hat behufs Erkennung des *Einflusses der Temperatur* auf den Werth des aus Transpirationsversuchen abgeleiteten *Reibungscoëfficienten der Luft* Mittelwerthe aus den bei je ungefähr gleicher Temperatur gefundenen gezogen und erhalten $\vartheta = 0^0$, $\eta = 0{\cdot}000168$; $\vartheta = 14{\cdot}4^0$, $\eta = 0{\cdot}000184$; $\vartheta = 21{\cdot}1^0$, $\eta = 0{\cdot}000197$. Aus Beobachtungen anderer Art hat Meyer (2) den Reibungscoëfficienten der Luft gefunden $\eta = 0{\cdot}000178$ für 11^0 und $\eta = 0{\cdot}000211$ für 100^0 und hiernach durch Interpolation die Formel $\eta = 0{\cdot}000174\ (1 + 0{\cdot}0021\ \vartheta)$; $\eta = 0{\cdot}000180$ für 20^0 und $\eta = 0{\cdot}000212$ für 100^0, und hiernach die Interpolatiosformel $\eta = 0{\cdot}000171\ (1 + 0{\cdot}0024\ \vartheta)$; $\eta = 0{\cdot}000179$ für $21{\cdot}6^0$ und $\eta = 0{\cdot}000218$ für 100^0; mit einem zweiten Apparat $\eta = 0{\cdot}000184$ für $20{\cdot}5$ und $\eta = 0{\cdot}000225$ für 100^0, und hiernach die Interpolationsformel $\eta = 0{\cdot}000174\ (1 + 0{\cdot}0030\ \vartheta)$; mit Wiederholung einer Methode von Maxwell $\eta = 0{\cdot}000231$ für 82^0 und $\eta = 0{\cdot}000196$ für 19^0, und hiernach die Interpolationsformel $\eta = 0{\cdot}000186\ (1 + 0{\cdot}0030\ \vartheta)$, welche ebenfalls den übrigen Bestimmungen sich gut anschliefst. — Hiernach betrüge der Temperaturcoëfficient für die Reibung ungefähr $^3/_4$ des Ausdehnungscoëfficienten: $\eta = \mu\ (1 + {}^3/_4\, \alpha\vartheta,)$ wo μ eine Constante und α der Ausdehnungscoëfficient der Luft $= 0{\cdot}003665$ ist.

Aufser vorerwähnten Versuchen von O. E. Meyer (3) über die *Transpiration* der atmosphärischen *Luft* durch Capillarröhren sind von O. E. Meyer und F. Springmühl (4) mit demselben Apparate ähnliche Versuche über die Transpiration der *Kohlensäure*, des *Sauerstoffs* und des *Wasserstoffs* angestellt worden. Da diese Beobachtungen nicht allein unter wechselnden Werthen der Druckkräfte, sondern auch mit zwei verschiedenen Capillarröhren ausgeführt worden sind, so genügen sie zu einer vollständigen Prüfung und zum Beweise der Gültigkeit des von Poiseuille (5) zunächst für die Strömung von Flüssigkeiten aufgestellten Gesetzes für die genannten drei Gase. Bei den

(1) Pogg. Ann. **148**, 1 bis 44. — (2) Pogg. Ann. **148**, 203 bis 236. — (3) Pogg. Ann. **148**, 1. — (4) Pogg. Ann. **148**, 526 bis 549. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 189.

meisten Versuchen strömte das untersuchte Gas durch die Capillarröhre in einen mit demselben Gas unter niedrigerem Druck erfüllten Raum ein. Aber auch beim Einströmen eines Gases in eine andere Gasart wurde genau dieselbe Geschwindigkeit der Transpiration beobachtet wie wenn das Gas in einen von demselben Gas erfüllten Raum eingeströmt wäre. Demnach tritt keine Gegenströmung der zweiten Gasart durch die Capillare ein. Zugleich lehrt diese Beobachtung, dafs ein Gas mit genau derselben Kraft auf eine andere Luftart wie auf eine gleichartige Gasmasse drückt. Nach den am genauesten untereinander übereinstimmenden Beobachtungen über Kohlensäure sind für die früher aus Graham's Transpirationsbeobachtungen berechneten und später nach Maxwell's Schwingungsversuchen corrigirten *Reibungscoëfficienten* (1) verschiedener Gase folgende abermals verbesserte Werthe anzunehmen :

Sauerstoff	1·000	0·000212
Luft	0·899	190
Stickoxyd	0·878	186
Stickstoff	0·873	184
Kohlenoxyd	0·870	184
Kohlensäure	0·755	160
Stickoxydul	0·752	160
Chlorwasserstoff	0·736	156
Chlor	0·687	147
Schweflige Säure	0·654	138
Schwefelwasserstoff	0·616	130
Sumpfgas	0·555	120
Methylchlorid	0·547	116
Oelbildendes Gas	0·516	109
Ammoniak	0·511	108
Cyan	0·506	107
Aethylchlorid	0·499	105
Methyläther	0·483	102
Wasserstoff	0·439	093.

Diese Werthe gelten für Temperaturen etwa zwischen 10 und 20°. — In einem Anhange theilt O. E. Meyer (2) nach-

(1) Jahresber. f. 1871, 45. — (2) Pogg. Ann. 149, 550.

träglich noch die Theorie und Berechnung von verwandten Versuchen von V. v. Lang (1) über Einströmung von Gasen mit, welche neue Beweise für das Poiseuille'sche Gesetz beibringen, nicht nur für kreisrunde, sondern auch für elliptische Röhrenquerschnitte.

A. Töpler (2) bespricht einige *Anwendungen der Luftreibung bei Mefsinstrumenten.* Die dämpfende Wirkung der Luft auf ein schwingendes Massensystem wird sehr auffallend, wenn man das bewegliche System in einem Hohlraume von solcher Form schwingen läfst, dafs die darin eingeschlossene Luft an der Bewegung mit möglichst grofser Reibung theilzunehmen gezwungen ist. Töpler beschreibt eine hiernach construirte regulirbare Luftdämpfung für Magnetstäbe, Spiegelgalvanometer, Drehwagen u. s. w. und eine Spiegellibelle mit regulirbarer Luftdämpfung.

Ad. Wurtz (3) hat die früher (4) besprochenen Versuche zur Ermittelung der *Dampfdichte des Phosphorpentachlorids* ausführlicher mitgetheilt und fortgesetzt. Da nämlich die höchsten Ziffern immerhin noch unterhalb der theoretischen Dichte blieben, so setzte Wurtz voraus, dafs unter den obwaltenden Temperatur- und Druckverhältnissen die Dissociation schon begonnen habe und suchte letztere zu verhindern oder zu verzögern, indem Er den Dampf von Phosphorpentachlorid in einem Raum sich ausbreiten liefs, der mit dem Dampf eines Zersetzungsproducts, nämlich des Phosphortrichlorids, gesättigt war (5). Von den so ausgeführten 12 Versuchen lieferten 7 wirklich Zahlen, welche mit der theoretischen Zahl 7·2 nahezu übereinstimmen, 4 nähern sich mehr oder weniger und nur eine übersteigt dieselbe merklich, was Wurtz durch die besonderen Umstände des Versuchs erklärt. Sonach ist die normale Dampfdichte des Phosphorpentachlorids diejenige einer nicht dissociirten Atomverbindung (6).

(1) Jahresber. f. 1871, 47. — (2) Pogg. Ann. 149, 416. — (3) Compt. rend. 76, 601 bis 610. — (4) Jahresber. f. 1869, 77. — (5) Vgl. Debray, diesen Bericht bei Dissociation. — (6) Die Möglichkeit des Bestehens auch von Molekülverbindungen in Gasform ist von A. Naumann, Jahresber. f. 1869, 14 erwiesen worden.

O. Reynolds (1) faſst die Ergebnisse von Versuchen von Pasley über die *Condensation einer Mischung von Luft und Dampf auf kalten Flächen* in folgenden Sätzen zusammen: 1) Die Gegenwart einer kleinen Menge Luft im Wasserdampf verzögert die Verdichtung desselben auf einer kalten Fläche sehr bedeutend. Die Condensationsfähigkeit reinen Dampfs scheint bloſs von der Wärmeleitungfähigkeit der condensirenden Oberfläche abzuhängen. 2) In Folge dieser Wirkung der Luft nimmt die Gröſse des Flächencondensators einer Dampfmaschine mit der Menge der dem Dampfe beigemengten Luft zu. 3) Durch das Vermengen von Luft mit Dampf bevor dieser zur Benutzung kommt kann die Condensation vermindert und dadurch die Wirksamkeit einer Maschine vermehrt werden. 4) Man erhält die nahezu gröſstmögliche Wirkung, wenn der Druck der Luft $\frac{1}{10}$ von dem des Dampfs beträgt, oder wenn etwa 2 Cubikfuſs Luft von 1 atm bei 15° in 1 Pfund Dampf zugegen ist. Nach Reynolds hat bereits Siemens die Verminderung der Condensationsfähigkeit eines Dampfs durch Zumischung von Luft richtig erklärt. Die zwischen der condensirenden Fläche und dem Dampf fortwährend entstehende Luftschicht muſs von letzterem durchdrungen oder verdrängt werden, damit die Condensation fortschreiten kann.

J. Stefan (2) hat Versuche über *Verdampfung von Flüssigkeiten* wie Aether und Schwefelkohlenstoff ausgeführt und dabei als Verdunstungsgefäſse verhältniſsmäſsig enge Röhren gewählt, um die bei flachen Gefäſsen bedeutende Erniedrigung der Temperatur durch die rasche Verdampfung so viel als möglich zu vermeiden. Die Versuche über die Verdampfung aus offenen in freier Luft aufgestellten Röhren haben zu folgenden Gesetzen geführt. Die Geschwindigkeit der Verdampfung einer Flüssigkeit aus einer Röhre ist dem Abstande des Niveau's der Flüssigkeit vom offenen Ende umgekehrt proportional, wenn die Niveau-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **21**, 275; im Ausz. N. Arch. ph. nat. **47**, 327; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 972. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **68**, 385 bis 423.

distanz etwa 10 mm übersteigt. Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist unabhängig vom Durchmesser der Röhre, welcher zwischen 0·6 bis 6 mm schwankte. Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist proportional dem Logarithmus eines Bruchs, dessen Zähler der Luftdruck und dessen Nenner der um das Maximum der Dampfspannung verminderte Luftdruck ist. Für den Fall dafs dieses Maximum gleich wird dem Luftdruck wird nach dem neuen Gesetze die Verdampfungsgeschwindigkeit unendlich grofs und bezeichnet das Gesetz damit einen neuen Vorgang, nämlich das Sieden der Flüssigkeit. Die theoretische, von der mechanischen Gastheorie ausgehende Discussion der ausgeführten Versuche liefert ebenfalls die aufgeführten Gesetze. Die Gleichungen für die Bewegung des Dampfs durch die Luft sind dieselben wie die von Stefan (1) in einer früheren Abhandlung zur Berechnung der über die Diffusion der Gase angestellten Versuche für die Bewegung von Gasen durch einander abgeleiteten Gleichungen. — Stefan hat ferner eine zweite Art von Versuchen beschrieben, welche sich auf die Verdampfung in geschlossenen Röhren beziehen. Taucht man eine an einem Ende geschlossene Röhre mit dem anderen in Aether, so entwickeln sich fortwährend Blasen, anfangs rascher, später langsamer, und zwar befolgt diese Blasenentwicklung ein sehr einfaches Gesetz: Die Zeiten, in welchen sich auf einander folgend gleiche Anzahlen von Blasen entwickeln, verhalten sich wie die aufeinanderfolgenden ungeraden Zahlen. Enthält die eingetauchte Röhre Wasserstoffgas statt Luft, so entwickelt sich dieselbe Anzahl von Blasen in einer 4mal kürzeren Zeit. Insofern die Anzahl der entwickelten Blasen ein Maafs für die Menge des ausgebildeten Dampfs bildet, folgt daraus, dafs die Verdampfung des Aethers in Wasserstoffgas viermal rascher vor sich geht als unter gleichen Umständen in Luft. Dieses Ergebnifs fand genügende Bestätigung bei Anwendung eines Apparats, welcher es gestattete, eine Flüssigkeit in jedem beliebigen Gase verdampfen zu lassen

(1) Jahresber. f. 1871, 51.

unter denselben Bedingungen, unter welchen die Verdampfung in der freien Luft vor sich geht, indem der Aether in einer Wasserstoffatmosphäre aus einem Röhrchen 3·7mal rascher verdunstete als in Luft. Ueber die Verdampfung in geschlossenen Röhren hat Stefan noch eine andere Art von Versuchen gemacht, welche sich auch zu absoluten Bestimmungen eignen. Taucht man eine mit einem Hahn versehene Röhre bei offenem Hahn in Aether und schliefst darauf den Hahn, so sinkt das Niveau der Flüssigkeit in der Röhre unter das äufsere und die Tiefen, bis zu welchen das innere Niveau in bestimmten Zeiten sinkt, verhalten sich wie die Quadratwurzeln aus diesen Zeiten, oder die in gegebenen Zeiten entwickelten Dampfmengen verhalten sich wie die Quadratwurzeln aus diesen Zeiten. Dieses Gesetz stimmt mit dem über die Blasenentwickelung ausgesprochenen überein. Beide gelten jedoch nicht unbedingt für alle beliebigen Zeiten, sondern nur für den Beginn des Vorgangs. Man kann sie als genau annehmen, bis etwa halb so viel Dampf sich in der Röhre entwickelt hat, als sich überhaupt bis zur Sättigung entwickeln kann. Sie gelten, wie die Theorie dieser Versuche lehren wird, in aller Strenge für eine unendlich lange Röhre, und eine Abweichung wird so lange nicht merkbar, so lange der Partialdruck des am geschlossenen Ende der Röhre angelangten Dampfs innerhalb der Beobachtungsfehler liegt. — Eine theoretische Erörterung ergiebt, dafs die Verdampfung einer Flüssigkeit in einem Gasgemenge eine Aenderung des Mischungsverhältnisses der Bestandtheile des letzteren zur Folge hat, derart, dafs immer das diffusiblere Gas in der Nähe der verdampfenden Flüssigkeit im relativen Ueberschusse gegen das andere sich befindet. Läfst man also eine Flüssigkeit in einer mit Knallgas gefüllten Röhre verdampfen, so wird der Wasserstoffgehalt des Gemenges in der Nähe der Flüssigkeit ein relativ gröfserer sein als in den anderen Theilen der Röhre. Da nun die Natur des Gases, in welchem eine Flüssigkeit verdampft, auf die Geschwindigkeit der Verdampfung von wesentlichem Einflufs ist, so durfte man strenge genommen bei der Discussion der Versuche über die Verdampfung in Luft diese nicht als ein

einfaches Gas betrachten. Aus dem geringen Unterschiede zwischen dem Verhalten des Stickstoffs und des Sauerstoffs folgt aber, dafs man bei den Diffusionsprocessen die Luft wie ein einfaches Gas behandeln kann, ohne einen merklichen Fehler zu begehen.

C. Decharme (1) hat beobachtet, dafs besonders rasch und reichlich der *Schwefelkohlenstoff*, ferner *Chloroform*, rectificirter *Aether, Aethylbromid*, indem sie durch Capillarwirkung von porösen Körpern, wie Fliefspapier, Watte, Schwämmen, lockerem Holz u. a. aufgesaugt werden und von diesen verdunsten, die Bildung eines baumartig verästelten Reifs veranlassen, welcher seinen Eigenschaften nach aus Wasser entstanden ist. Die Temperaturerniedrigung eines Thermometers, dessen Gefäfs mit porösem Papier umwickelt wurde, war beim theilweisen Eintauchen des letzteren in die verschiedenen Flüssigkeiten nahezu dieselbe, von 10° auf — 17° oder — 19°, und nur auf — 8° für das Chloroform.

P. A. Favre (2) hat die *Wärmeentwickelung* bei der Verdichtung von Gasen durch feste Körper, insbesondere *bei der Absorption des Wasserstoffs durch Platinschwarz* untersucht. Die Art der Verdichtung des Wasserstoffs durch Platinschwarz unterscheidet sich von derjenigen durch Palladiumplatten. Bringt man nämlich das Gas in aufeinanderfolgenden Antheilen in Berührung mit Platinschwarz bis zur schliefslichen Sättigung, so ist die Wärmeentwickelung für gleiche Gewichte des absorbirten Gases nicht constant, wie diefs bei dem Palladium der Fall ist. Es ergaben sich für die Absorption von 1 g activem Wasserstoff, welcher der Elektrolyse der Schwefelsäure entstammte, *durch Palladium* :

bei dem ersten Versuch	8938 cal
„ „ siebzehnten „	9167 ;

für die Verdichtung von 1 g gewöhnlichem gasförmigem Wasserstoff *durch Platin* :

(1) Compt. rend. **77**, 998, 1157; theilweise Chem. Centr. 1873, 769. — (2) Compt. rend. **77**, 649 bis 656.

bei dem ersten Versuch . . . . . . 28075 cal
" " vierten " . . . . 13528.

Es wird also im letzteren Falle die Wärmeentwickelung allmählich geringer.

Melsens (1) benutzt die *Absorption von Gasen durch Holzkohle zur Verflüssigung derselben.* Holzkohle wird z. B. mit trockenem *Chlor* in einer heberförmigen Röhre gesättigt und hernach letztere an beiden Enden zugeschmolzen. Durch Erhitzen des längeren die Kohle enthaltenden Schenkels in einem Bade von siedendem Wasser und Eintauchen des kürzeren in eine Kältemischung wird in letzterem das Gas zu einer Flüssigkeit condensirt. In derselben Weise wurden *Ammoniak, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Bromwasserstoff, Aethylchlorür* und *Cyan* verflüssigt. — Eine bedeutende Wärmeentwickelung findet statt bei der *Absorption von Flüssigkeiten* wie Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Brom *durch Kohle.* 5 bis 10 g Kohle ergaben in Berührung mit der 7- bis 9 fachen Menge Brom eine Temperaturerhöhung von mehr als 30°. Die in dieser Weise in den Poren der Kohle condensirten flüchtigen Flüssigkeiten werden dann bei einer Temperatur von 100° nicht oder nur theilweise ausgetrieben.

Nach Versuchen von J. Th. **Bottomley** (2) lassen sich bei Zimmertemperatur grofse *Eis*massen unter geringem Druck durch die Maschen eines feinen Drahtnetzes allmählich hindurchquetschen. Das durchgegangene Eis besitzt eine dem Netzgeflecht entsprechende Structur und kleine Luftblasen scheinen säulenförmig geordnet. Ebenso durchdrang eine beschwerte Drahtschlinge einen zwischen zwei Brettern befindlichen Eisblock ohne das Eis zu theilen; nur war der Weg des Drahtes längs der Durchgangsebene durch eine Trübheit bezeichnet, welche von kleinen vom Draht zerschnittenen Luftblasen herzurühren schien.

(1) Compt. rend. **77**, 781; Phil. Mag. [4] **46**, 410; N. Arch. ph. nat. **48**, 248; Dingl. pol. J. **210**, 394. — (2) Pogg. Ann. **148**, 492.

E. Grimaux (1) hat die *Erstarrungstemperaturen von Essigsäure-Wasser-Mischungen* bestimmt für wasserreichere Gemische als Rüdorff (2). Die nachverzeichneten Temperaturen sind die Mittelwerthe aus je mehreren Bestimmungen :

Wasser	Essigsäure	Erstarrungspunkt
7·31	92·69	+ 5·4°
13·25	86·75	— 1·4
23·52	76·48	— 11·7
31·18	68·82	— 19·0
33·56	66·44	— 20·5
38·14	61·86	— 24·0
44·50	55·50	— 22·3
49·38	50·62	— 19·8
56·54	43·46	— 16·4
61·68	38·22	— 14·5
69·23	30·77	— 10·7
76·23	23·77	— 8·2
79·22	20·78	— 7·2
81·89	18·11	— 6·3
83·79	16·21	— 5·4

Die gröfste Erniedrigung der Erstarrungstemperatur entspricht einem Gehalt von 37 bis 38 Proc. Wasser oder der Formel $C_2H_4O_2 + 2 H_2O$. Grimaux bemerkt bei dieser Gelegenheit, dafs der Erstarrungspunkt, — welchen man findet, indem man einige Grade unter den vermuthlichen abkühlt, das Thermometer lebhaft bewegt und den höchsten Stand abliest, bis zu welchem es während der Bildung der Krystalle zurücksteigt — im Allgemeinen ein wenig höher liegt als der Schmelzpunkt. So wurde für Wasser der Erstarrungspunkt zu 0·8° gefunden mit einem Thermometer, dessen Nullpunkt soeben in schmelzendem Eis festgestellt worden war.

J. Moutier (3) hat einen Aufsatz mitgetheilt über die *Zusammendrückung von Flüssigkeiten* ohne Wärmeänderung durch nur einen Augenblick dauernde Ueberdrucke.

(1) Compt. rend. 76, 486; Bull. soc. chim. [2] 19, 398. — (2) Jahresber. f. 1870, 986. — (3) Instit. 1873, 398.

J. Plateau (1) hat auf Einwürfe von Marangoni (2) gegen den Satz von der *Oberflächenzähigkeit der Flüssigkeiten* geantwortet. Derselbe bemerkt einleitend, dafs die Idee einer der Oberflächenschicht der Flüssigkeiten eigenthümlichen Zähigkeit nicht von Ihm herrühre, sondern zuerst aufgestellt worden sei von Descartes, dann von Rumford, Link, Prechtl, Gillieron, de Maistre, und durch Artur, Hagen und Naegeli. Allein die einen unter diesen Gelehrten hätten nur das Wasser in Betracht gezogen und die anderen auf alle Flüssigkeiten die Eigenschaft ausgedehnt, eine stärkere Zähigkeit auf der Oberflächenschicht als im Innern zu besitzen. Er selbst habe Sich bemüht, durch Versuche von stärkerer Beweiskraft, das Bestehen einer überwiegenden Zähigkeit in der Oberflächenschicht gewisser Flüssigkeiten, wie Wasser, Salzlösungen, Lösungen von Saponin, Albumin und verschiedener Seifensorten, darzuthun; aber zugleich zu zeigen versucht, dafs andere Flüssigkeiten, wie Alkohol, Aether, Terpentinöl, in der Oberflächenschicht eine geringere Zähigkeit besitzen als im Inneren der Masse. Er erinnert an Seinen Hauptversuch, bei welchem die Schwingungen einer Magnetnadel beobachtet wurden, welche das einemal nur die Oberfläche der betreffenden Flüssigkeit bestrich, das anderemal von letzterer vollständig überdeckt war. Hierauf erörtert Plateau die Einwürfe von Marangoni, welcher darzuthun sucht, dafs alle Flüssigkeiten dieselbe Zähigkeit in der Oberflächenschicht wie im Inneren besitzen, und den Widerstand gegen Bewegung an der Oberfläche für Flüssigkeiten wie Wasser, welche beim Einblasen an der Oeffnung einer sich erweiternden Röhre keine Blasen geben, einer von dem den Rand der Nadel umgebenden Meniskus ausgeübten Capillarwirkung und für diejenigen, welche leicht Blasen liefern, der Gegenwart eines Häutchens von mehr oder weniger fester Beschaffenheit zuschreibt. Nach den gegebenen Ausführungen

(1) Instit. 1873, 32; im Ausz. Chem. News **27**, 161. — (2) Sul principio della viscosita superficiale dei liquidi stabilito dal Signor J. Plateau (Nuovo Cimento, no d'avril 1872).

erachtet sich Derselbe für berechtigt, den Satz von der Oberflächenzähigkeit der Flüssigkeiten aufrecht zu halten, welcher von einer Reihe bemerkenswerther Erscheinungen Rechenschaft gebe. Plateau wendet sich auch gegen Anzweiflungen des fraglichen Satzes, welche Luvini geäufsert (1) hat.

R. Scholz (2) ist durch Ermittelung der Gewichte, welche nöthig waren zur Abreifsung einer kreisrunden Platte von verschiedenen Flüssigkeiten, sowie durch Beobachtung der Steighöhen der verschiedenen Flüssigkeiten in Capillarröhren zu dem Ergebnifs gelangt, dafs von allen bis jetzt untersuchten tropfbar-flüssigen Körpern die *zusammengesetzten Aetherarten* die kleinste Synaphie oder *Cohäsion* der gleichartigen Theile besitzen, und unter diesen insbesondere der Schwefeläther.

G. Quincke (3) macht einige Bemerkungen über die *Flüssigkeitsschichten auf der Oberfläche fester Körper* zu der Abhandlung von Duclaux (4) und schliefst, dafs die Versuchsergebnisse des letzteren nicht so sehr von denjenigen anderer Beobachter verschieden sind, wie es zunächst scheinen könnte.

Ch. Tomlinson (5) macht weitere (6) Mittheilungen über die *Bewegungen des Camphers und gewisser Flüssigkeiten auf der Wasseroberfläche.*

Versuche von C. Decharme (7) über *Capillarsenkung* und *Capillarerhebung* von Flüssigkeiten sind an den beiden erstangeführten Stellen nur erwähnt, während an der zuletzt bezeichneten Dessen aus theoretischen Betrachtungen abgeleitete und auf die Versuche gegründete Formel erörtert wird, welche drei von der Natur der Flüssigkeit abhängige Constanten enthält.

E. Roger (8) giebt eine weitere Fortsetzung Seiner (9) mathematischen Entwickelungen zur Theorie der *Capillarerscheinungen.*

(1) Alcune sperienze e considerazioni intorno all' adesione tra solidi e liquidi (Atti della reale Accademia delle scienze di Torino, tome V). — (2) Pogg. Ann. **149**, 62 bis 76. — (3) Ann. chim. phys. [4] **29**, 286. — (4) Jahresber. f. 1872, 15. — (5) Phil. Mag. [4] **46**, 376 bis 388. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1869, 40. — (7) Compt. rend. **76**, 1007, 1575; **77**, 591. — (8) Compt. rend. **76**, 816. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1871, 18; f. 1872, 15.

K. Lasswitz (1) wendet die von Laplace, Gauss und Poisson aufgebaute mathematische Theorie der *Capillarität* an auf *Tropfen* an festen Körpern insbesondere *an Cylindern*.

H. Sprengel (2) beschreibt eine Methode zur leichten und genauen *Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten*. Das durch eine Zeichnung veranschaulichte Instrument hat die Form einer längeren U-Röhre, deren offene Schenkel in zwei rechtwinkelig nach entgegengesetzten Richtungen gebogenen Haarröhren auslaufen, von denen das eine enger ist, als das andere. Das Füllen geschieht leicht durch Aufsaugen; dann wird das U-Rohr bis zu den Biegungen der Haarröhrchen in Wasser von der Normaltemperatur getaucht, auf deren Richtigkeit besondere Sorgfalt zu verwenden ist. Die Flüssigkeit dehnt sich nur in dem weiteren Haarröhrchen, d. h. in der Richtung des kleinsten Widerstands aus, während das engere immer vollständig gefüllt bleibt. Durch Einführen einer kleinen Rolle Fliefspapier in das weitere Haarrohr wird die Flüssigkeit bis zu einer Marke weggenommen; sollte dadurch zu viel fortgenommen worden sein, so wird die Spitze des engeren Haarrohrs mit einem Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit berührt, der dann durch Capillarität eingesaugt wird. Gröfse und Gewicht des Instruments müssen dem Gewicht und der Empfindlichkeit der Wage angemessen sein. Die Genauigkeit der Methode beweisen mitgetheilte Beispiele. Ein ähnlicher pipettenförmiger Apparat war auch schon von Matthiessen und Hockin (3) empfohlen worden.

Tribe (4) bestimmt das *specifische Gewicht von Flüssigkeiten*, welche vor längerer Berührung mit der Luft bewahrt werden müssen, mit einem Fläschchen, dessen Hals mit so viel Strichen graduirt ist, wie darauf Platz finden, und für deren

(1) Pogg. Ann. Ergbd. 6, 441 bis 477. — (2) Chem. Soc. J. [2] 11, 577; Pogg. Ann. 150, 459; Pharm. J. Trans. 1873, 4, 85; Dingl. pol. J. 209, 266; Monit. scientif. [3] 3, 1010. — (3) Laboratory 1867, 191. — (4) Chem. News 28, 164, 211; Phil. Mag. [4] 46, 308; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1384 (Corresp.).

jeden das Wasservolum bestimmt wird. Man braucht dann die Flüssigkeit nur so einzufüllen, dafs sie an einen Theilstrich reicht und sogleich den Stöpsel einzusetzen. Ferner bietet diese Einrichtung den Vortheil, dafs man die Substanz auf eine gewünschte Temperatur bringen kann, ohne den Flascheninhalt vermindern oder vermehren zu müssen.

Piarron de Mondesir (1) versucht eine rein mechanische Erklärung des *Dichtigkeitsmaximums des Wassers.* F. Hément (2) wird dadurch zu Bemerkungen über den gleichen Gegenstand veranlafst und hält es für wahrscheinlich, dafs ein Dichtigkeitsmaximum eine eben so allgemeine Erscheinung sei, wie die Krystallisation, von der es abzuhängen scheine.

F. Exner (3) hat die *Temperatur des Dichtigkeitsmaximums* des Wassers nach einer neuen Methode genau bestimmt, indem Er die in den Versuchen von Despretz (4) angewandten aber in ihren Angaben nachbleibenden Thermometer durch Thermoelemente von geeigneter Construction ersetzte und die Herstellung eines Gefäfses mit beliebiger constanter Temperatur durch besondere Sorgfalt erreichte. Aus 5 Beobachtungsreihen ergaben sich 41 Einzelwerthe, deren gröfste Abweichung unter einander nur 0·082° betrug und aus welchen der Werth 3·945° hervorgeht, in genauer Uebereinstimmung mit der von Joule und Playfair (5) gefundenen Zahl. Die sorgfältigsten Bestimmungen der Temperatur des Dichtigkeitsmaximums des Wassers giebt folgende Uebersicht:

3·945°	F. Exner, a. a. O.
4·07	F. Rossetti, Jahresber. f. 1867, 45.
4·08	H. Kopp, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 66.
4·00	Despretz, Ann. chim. phys. [1] **70**.
3·945	Joule und Playfair, Pogg. Ann. **71**.
3·87	G. Hagen, Jahresber. f. 1856, 49.
3·8	Plücker und Geifsler, Jahresber. f. 1852, 50.
3·68	C. v. Neumann, Jahresber. f. 1861, 60.
3·46 bis 4·04	Pierre, Ann. chim. phys. [3] **19**.

(1) Compt. rend. **77**, 1154. — (2) Compt. rend. **77**, 1219. — (3) Wien Acad. Ber. **68**, 463. — (4) Ann. chim. phys. [1] **70**. — (5) Pogg. Ann. **71**.

3·40 bis 4·85	Hallström, Pogg. Ann. **1**.
3·47 bis 4·38	Rumford, Phil. Trans. 1792.
3·33 bis 4·16	Hope, Edinb. Soc. Trans. **5**, 1805.
4·35	Tralles, Gilb. Ann. **27**.
3·6 bis 3·9	Eckstrand, Diss. acad. 1819.

W. Pile (1) beschreibt und empfiehlt ein abgeändertes *Scalenaräometer*.

L. Henry (2) hat Bemerkungen über die *Flüchtigkeit der Cyanüre der negativen Radicale* gemacht. Die Vergleichung des Acetonitrils CH_3-CN mit seinen drei Chlorderivaten zeigt neben der anfangs normalen Thatsache einer beträchtlichen Erhebung des Siedepunkts bei Einführung von Cl für H in die Gruppe CH_3 bei weiterer Substitution einen aufsergewöhnlichen gradweisen Rückschritt der Siedepunkte ungeachtet der beträchtlichen und allmählichen Erhöhung des Molekulargewichts.

	Molekulargewicht	Siedepunkt
CH_3-CN	41	81 bis 82°
CH_2Cl-CN	75·5	123 „ 124
$CHCl_2$-CN	110	112 „ 113
CCl_3-CN	144·5	83 „ 84.

Der Einflufs der Ersetzung von H durch Cl läfst sich auf eine regelmäfsige und constante Weise in den Derivaten wahrnehmen, wo mit der Gruppe CH_3 sich eine andere kohlenwasserstoffhaltige positive Gruppe, CH_3 selbst oder C_2H_5 u. s. w., verbunden findet, wie in den Substitutionsderivaten des Aethans und denen des Toluols :

	Molekulargewicht	Siedepunkt		Molekulargewicht	Siedepunkt
CH_3-CH_3	30	Gas	C_6H_5-CH_3	92	111°
CH_3-CH_2Cl	64·5	10°	C_6H_5-CH_2Cl	126·5	176
CH_3-$CHCl_2$	99	60	C_6H_5-$CHCl_2$	161	208
CH_3-CCl_3	133·5	75	C_6H_5-CCl_3	195·5	214.

Dagegen bringt die Nähe einer negativen Gruppe oder eines negativen Radicals vom Monochlorderivat ab eine tiefe

(1) Dingl. pol. J. **207**, 35. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 734; Acad. Belgique, Extrait des Bull. [2] **35**, Nr. 5; mai 1873.

Modification hervor. Diefs bewahrheitet sich in handgreiflicher Weise für die verschiedenen gechlorten Essigsäureverbindungen, wie Säuren, Amide, Chlorüre, Aldehyde u. s. w., für die gechlorten Acetone u. s. w.

	Siedepunkt	Schmelzpunkt		Siedepunkt
HOCO-CH_3	118°	17°	(C_2H_5O)CO-CH_3	74°
„ -CH_2Cl	185	62	„ -CH_2Cl	143
„ -$CHCl_2$	195		„ -$CHCl_2$	156
„ -CCl_3	195 bis 200°		„ -CCl_3	164
HOCO-CH_3	118°		ClCO-CH_3	55
„ -CH_2Br	208		„ -CH_2Cl	105
„ -$CHBr_2$	225 bis 230°		„ -$CHCl_2$	
„ -CBr_3	245°		„ -CCl_3	118
H_2NCO-CH_3	221	78	OCO-CH_3	21
„ -CH_2Cl	224	116	„ -CH_2Cl	
„ -$CHCl_2$	233	96	„ -$CHCl_2$	88
„ -CCl_3	238	136	„ -CCl_3	96
CH_3-CO-CH_3	56			
„ -CH_2Cl	118			
„ -$CHCl_2$	118.			

Die Flüchtigkeit von Cyanverbindungen wird nun durch die Nachbarschaft eines negativen Radicals beträchtlich vermehrt:

			Siedepunkt
	Cyanwasserstoff	H-CN	26°
	Chlorcyan	Cl-CN	15
	Cyan	CN-CN	21
	Propions. Nitril	CH_3-CH_2-CN	96
	Acetylcyanid	CH_3-CO-CN	93
Dagegen			
	Propan	CH_3-CH_2-CH_3	Gas
	Aceton	CH_3-CO-CH_3	55
aber wieder:			
	Nitril d. Aethylglycolsäure	C_2H_5O-CH_2-CN	184 bis 185°
	Aethylcyanoformiat	C_2H_5O-CO-CN	115 „ 116°.

Henry erklärt nun die Siedepunktsverhältnisse der eingangs aufgeführten Cyanverbindungen dadurch, dafs die Gruppe Methyl CH_3, indem sie sich in CCl_3 umsetzt, ein wirklich negatives Radical werde, und es scheint Ihm, dafs die Cyanüre der

kohlenstoffhaltigen negativen Radicale sich in gewissen Beziehungen denjenigen Verbindungen nähern, in welchen der Kohlenstoff zwei getrennte Massen bildet, die durch ein fremdes Element zusammengehalten werden und die im Allgemeinen weniger flüchtig sind:

	Siedepunkt		Siedepunkt
$C_2H_3O-CH_3O$	58°	C_2H_3N	82°
C_2H_3O-HO	140	CH_3CN	57.

Nach F. Burden (1) zeigt sich bei homologen Körpern die absolute *Siedepunktstemperatur* proportional der Quadratwurzel aus der Dichtigkeit der Dämpfe. Von 71 verschiedenen Körpern entsprechen die Siedepunkte annähernd der Formel $T = 51{\cdot}5\sqrt{d}$ oder $t = 51{\cdot}5\sqrt{d} - 273$. Der für Aldehyde, Alkohole und Säuren gefundene Coëfficient erwies sich als nicht so constant. Auch wird es niemals gelingen, die isomeren Körper, welche bei gleichem Molekulargewicht verschiedene Siedepunkte besitzen, unter das Gesetz zu bringen.

J. A. Wanklyn (2) erörtert die Grundzüge einer allgemeinen Theorie der *fractionirten Destillation*, in der irrthümlichen (3) Voraussetzung, daſs es bis jetzt eine solche nicht gebe. Bei der Destillation einer Mischung verschiedener Flüssigkeiten ist die Zusammensetzung der aufeinander folgenden Fractionen abhängig von den relativen Mengen und den Flüchtigkeitscoëfficienten der Bestandtheile der der Destillation unterworfenen Mischung. Die als Flüchtigkeitscoëfficient bezeichnete Gröſse umfasse mindestens die Spannung und die Dichte des Dampfs. Aber auch die Wärme, welche bei der Dampf-

(1) Ann. chim. phys. [4] **28**, 408 aus Phil. Mag. [4] **41**, 528; Chem. Centr. 1873, 268. — (2) Phil. Mag. [4] **45**, 129; Chem. Centr. 1873, 300. — (3) L. Dossios entwickelt in der im Jahresber. f. 1867, 92 angeführten Schrift eine den wesentlichen Inhalt der Ausführungen von Wanklyn umfassende Theorie der fractionirten Destillation, welche auszugsweise wiedergegeben ist in Alex. Naumann's Thermochemie, 1869, S. 108; nur verlegt Dossios den „Flüchtigkeitscoëfficienten“ Wanklyn's ausschlieſslich in die Anziehungsverhältnisse der Moleküle.

bildung latent wird, müsse in diesem Coëfficienten ihren Ausdruck finden und überdiess sei es möglich, dass auch die Adhäsion zwischen den Flüssigkeiten in gewissen Fällen in Betracht komme. Ist t die Spannung und d die Dampfdichte, so schlägt Wanklyn für den Flüchtigkeitscoëfficienten die Formel $v = td^2$ vor. Bedeuten v und v_1 die Flüchtigkeitscoëfficienten der Flüssigkeiten A und B, a und b deren relative Mengen in der ursprünglichen Mischung, so sind av und bv_1 die relativen Mengen von A und B in der unendlich kleinen zuerst übergehenden Fraction δ, $\frac{av\delta}{av+bv_1}$ die Menge von A in der ersten Fraction, $\frac{bv_1\delta}{av+bv_1}$ die Menge von B in der ersten Fraction. Aus diesen Beziehungen lässt sich der Verlauf einer fractionirten Destillation ableiten, wenn man zugleich mit Hülfe derselben der jeweiligen Zusammensetzungsänderung des Destillationsrückstands Rechnung trägt.

J. C. Glashan (1) entwickelt im Anschluss an die vorbesprochene Abhandlung von Wanklyn ebenfalls Ausdrücke in Betreff der bei fractionirten Destillationen in Betracht kommenden Verhältnisse.

Lothar Meyer (2) beschreibt einen Apparat, welcher die *Bestimmung des Siedepunktes für jeden Druck unter einer Atmosphäre* gestattet. Mittelst der Bunsen'schen Luftpumpe wird aus der Vorlage des luftdicht hergestellten Destillirapparats die Luft ausgepumpt und durch eine zwischen Destillirapparat und Pumpe eingeschaltene Vorrichtung bewirkt, dass, sobald der gewünschte Druck erzeugt ist, die Wirkung der Pumpe aufhört, aber sogleich wieder eintritt, sobald der Druck sich zu verändern beginnt. Die gläsernen Theile dieser im Original näher beschriebenen und abgebildeten Vorrichtung werden von H. Geissler in Bonn hergestellt und von Demselben auch das sie umhüllende und als Gestell dienende Schränkchen mit allem Zubehör geliefert. Die Ergebnisse der mit Wasser,

(1) Phil. Mag. [4] 45, 273. — (2) Ann. Chem. Pharm. 165, 303.

Alkohol und Schwefelkohlenstoff angestellten Beobachtungen stimmen sehr nahe mit Regnault's Bestimmungen überein, wenn sie auch fast alle etwas niedrigere Siedepunkte geben, welchen Fehler L. Meyer als unseren gewöhnlichen Siedepunktsbestimmungen in Kolben mit verhältnifsmäfsig nicht sehr weiten, daher der Abkühlung stark ausgesetzten Aufsätzen eigenthümlich erklärt.

Zur *Bestimmung des Siedepunktes bei normalem Barometerstand* geht die übliche Reduction der bei irgend einem Barometerstand beobachteten Siedetemperatur auf 760 mm von der nicht immer zulässigen Voraussetzung aus, dafs sich die Dampfspannung der untersuchten Flüssigkeiten mit zu- oder abnehmendem Druck in gleicher Weise ändert wie die Spannung des Wasserdampfs, wodurch bei grofser Verschiedenheit des herrschenden Barometerstands von dem normalen ein erheblicher Fehler entstehen kann. H. Bunte (1) hat daher einen *Apparat* construirt, *wodurch der Luftdruck*, welcher niedriger ist als der normale, durch einen Wasserdruck *auf 760 mm ergänzt wird.* Derselbe besteht aus drei Haupttheilen: 1) einem in gewöhnlicher Weise eingerichteten Destillationsapparat für Siedepunktsbestimmungen mit tubulirter Vorlage; 2) einer 5 bis 6 l fassenden Druckflasche von 20 cm Horizontaldurchmesser; 3) einem kreuzförmigen Wasserzuflufsrohr, das mit einem Wasserbehälter oder der Wasserleitung in Verbindung steht. Das Original giebt eine nähere Beschreibung und Abbildung der Vorrichtung.

Ch. Tomlinson (2) erklärt diejenigen Körper, welche bei den Versuchen von Henrici (3) beim Einsenken in lufterfülltes Wasser eine *Gasentwickelung* veranlafsten, für chemisch unrein (4).

F. M. Raoult (5) hat die *Absorption des Ammoniaks durch Salzlösungen* untersucht, welche dabei nichts abscheiden.

(1) Ann. Chem. Pharm. **168**, 139. — (2) Phil. Mag. [4] **45**, 276. — (3) Jahresber. f. 1872, 24. — (4) Siehe Jahresber. f. 1868, 44. — (5) Compt. rend. **77**, 1078; Chem. Centr. 1873, 771.

Die Versuche über die Absorption des Ammoniaks durch Wasser bestätigen die Ergebnisse von Roscoe und Dittmar (1), die um $^1/_{10}$ diejenigen von Carius (2) übertreffen. Der Löslichkeitscoëfficient für Kalilauge ist um so geringer als derjenige des reinen Wassers, je concentrirter die Kalilösung ist. Bei 16° und 760 mm Druck absorbiren 100 cbcm Wasser 60 g Ammoniak, während 100 cbcm einer Lösung von 24·25 Proc. wasserfreiem Kali nur 30 g und einer gesättigten Kalilösung nur 1 g Ammoniak absorbiren. Die Natronlösungen haben denselben Absorptionscoëfficienten wie gleich concentrirte Kalilösungen. Lösungen von Natriumnitrat und von Ammoniumnitrat absorbiren genau so viel Ammoniak wie Wasser, obgleich das trockene Natriumnitrat kein Ammoniak absorbirt, dagegen das Ammoniumnitrat davon sehr beträchtliche Mengen aufnimmt. Eine Lösung von Kaliumnitrat absorbirt mehr Ammoniak als Wasser; der durch freiwillige Verdunstung erhaltene Rückstand ist aber ammoniakfrei, die Absorption unter verschiedenem Druck gehorcht fast genau dem Dalton'schen Gesetz und giebt die gleiche Wärmeentwickelung wie durch Wasser, wonach eine zersetzende Wirkung des Ammoniaks auf das gelöste Salz nicht anzunehmen ist. — Der Unterschied zwischen dem Löslichkeitscoëfficienten des Ammoniaks in Wasser und in mehr oder weniger concentrirten Lösungen eines und desselben Salzes ist proportional dem Gewichte des in einem bestimmten, vor der Absorption gemessenen, Volum enthaltenen Salzes. Dieses Gesetz kann für sehr concentrirte Lösungen z. B. des Kali's und Natrons Ausnahmen erleiden, aber es gilt für alle diejenigen, deren Siedepunkt 110° nicht übersteigt.

Th. Hübener (3) hat die *Transpiration von Salzlösungen* untersucht. Die Lösungen von Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Alkalimetalle von dem gleichen spec. Gew. 1·059 bei 19·6° R. ergaben Zahlen, wonach die Geschwindigkeit des

(1) Jahresber. f. 1859, 117. — (2) Jahresber. f. 1856, 309. — (3) Pogg. Ann. 150, 248 bis 259.

Ausfliefsens aus Capillarröhren unter sonst gleichen Bedingungen um so geringer ist, je kleiner das Atomgewicht des gelösten Salzes ist. Dabei wird die Ausflufsgeschwindigkeit hauptsächlich durch den Charakter des betreffenden Metalls bedingt, während die Metalloïde nur in geringem Grade dieselbe beeinflussen. Je enger aufserdem das Rohr wird, um so mehr wächst der Unterschied in den Ausflufsgeschwindigkeiten. Letzterer nimmt auch mit gröfserer Concentration noch mehr zu, so dafs sich für Chlorkalium und Chlornatrium bei einer bestimmten Concentration, nämlich für Lösungen vom spec. Gew. 1·1058 bei 19·2° R., Ausflufsgeschwindigkeiten ergaben, die sich umgekehrt wie die Aequivalentgewichte der betreffenden Salze verhielten. Gröfsere Concentration läfst auch den Einflufs der Metalloïde mehr hervortreten. — Das Chlorammonium schliefst sich nicht den aus nur zwei Elementen zusammengesetzten Salzen an. Die Lösungen der Chlorverbindungen der alkalischen Erdmetalle zeigten in ihren Ausflufsgeschwindigkeiten ähnliche Beziehungen.

Fr. Rüdorff (1) hat die *Löslichkeit von Salzgemischen* untersucht, zunächst von solchen, bei welchen eine chemische Zersetzung nicht eintreten kann, also von Salzen mit gleichen Basen oder gleichen Säuren, dann von solchen, bei welchen eine chemische Umsetzung eintreten kann, bei welchen also 2 Basen uud 2 Säuren vorhanden sind. Um sicher zu sein, dafs stets eine bei der betreffenden Temperatur völlig gesättigte Lösung erlangt wurde, wurden stets 3 Lösungen hergestellt und zwar in der Weise, dafs zu 50 cbcm Wasser ein grofser Ueberschufs der zu untersuchenden Salze gesetzt, erwärmt und dann wieder bis einige Grade über die Zimmertemperatur abgekühlt wurde. Von der erhaltenen Lösung wurden meist 15 cbcm mit etwa 3 g des einen und ebenso 15 cbcm mit 3 g des anderen Salzes erwärmt und diese 3 Lösungen dann der völligen Abkühlung überlassen. War die ursprüngliche Lösung

(1) Pogg. Ann. **148**, 456 bis 475 und 555 bis 579; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 482, 643.

gesättigt, so mufste dieselbe mit den beiden anderen Lösungen übereinstimmen. Es zeigt sich, dafs dieses bei Lösungen mancher Salzgemische zutrifft, dafs es aber auch Salzgemische giebt, deren ursprüngliche Lösung, obwohl sich aus derselben von beiden der angewandten Salze etwas ausgeschieden hatte, dennoch eine von jeder der beiden anderen Lösungen verschiedene Zusammensetzung hatte. Zu denjenigen Salzgemischen mit gleichen Säuren und verschiedenen Basen oder mit gleichen Basen und verschiedenen Säuren, von welchen man stets gesättigte und zwar identische Lösungen erhält, wenn man nur einen Ueberschufs beider Salze, gleichgültig in welchem Mengenverhältnifs anwendet, bei welchen also die 3 oben erwähnten Lösungen identisch sind, gehören die aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlichen, in welcher die von 100 Th. Wasser gelösten Mengen der Mischungsbestandtheile bei der nebenstehenden Temperatur angegeben sind :

Löslichkeit von Salzgemischen.

Temperatur	Gelöste Salzmengen in 100 Thl. Wasser, nach Rüdorff :		Temperatur	Löslichkeit der einzelnen Salze :		Beobachter
19·5°	29·1 Salmiak	178·8 salpeters. Ammoniak	19·5°	37·0 Salmiak	183·0 salpeters. Ammoniak	Mulder
21·5	138·2 Jodkalium	10·4 Chlorkalium	21·5	146·2 Jodkalium	35·2 Chlorkalium	„
22	30·4 Salmiak	19·1 Chlorkalium	22	38·0 Salmiak	53·3 Chlorkalium	„
18·8	29·9 Chlornatrium	15·7 Chlorkalium		36·0 Chlornatrium	34·3 Chlorkalium	„
20·5	28·9 Chlornatrium	22·9 Chlorammonium				
16 0	77·1 salpeters. Natron	162·9 salpeters. Ammoniak	16·0	84·7 salpeters. Natron	106 salpeters. Ammoniak	
20·0	35·2 Chlorkalium	19·1 salpeters. Kali	15·3	28·8 Chlorkalium	18·9 Salpeter	Kopp
20·0	24·6 Chlornatrium	56·8 salpeters. Natron				
21·5	26·8 Salmiak	46·5 schwefels. Ammoniak				
21·2	67·1 salpeters. Kali	119·6 salpeters. Bleioxyd	21·2	32·6 salpeters. Kali	53·3 salpeters. Bleioxyd	
20·0	33·8 Salmiak	11·6 Chlorbaryum				
15·8	20·7 schwefels. Kupferoxyd	15·9 schwefels. Natron	15	20·5 schwefels. Kupferoxyd	13·4 schwefels. Natron	
15·0	72·6 Kupferchlorid	16·0 Chlornatrium	16·1	76·2 Kupferchlorid		Rüdorff

Zu den Salzgemischen, bei welchen nach Erwärmen einer bestimmten Menge Wasser mit so viel von beiden Salzen, dafs nach dem Abkühlen sich ein Theil von jedem der angewandten Salze wieder ausscheidet, die so entstandene Lösung um so mehr des einen Salzes ausscheidet, je mehr man von dem anderen zusetzt, bei welchen also das eine Salz das andere aus der Auflösung verdrängt, deren Lösung also in ihrer Zusammensetzung abhängig ist von dem Mengenverhältnifs der beiden im Ueberschusse vorhandenen Salze, gehören:

Schwefels. Kali und schwefels. Ammoniak,
Salpeters. Kali und salpeters. Ammoniak,
Salpeters. Baryt und salpeters. Bleioxyd,
Salpeters. Strontian und salpeters. Bleioxyd,
Schwefels. Kupferoxyd und schwefels. Eisenoxydul,
Schwefels. Magnesia und schwefels. Zinkoxyd;
} isomorph oder in gewissem Sinne als isomorph anzusehen.

Schwefels. Ammoniak und schwefels. Kupferoxyd,
Schwefels. Kali und schwefels. Kupferoxyd,
Chlorammonium und Chlorkupfer,
Schwefels. Ammon und schwefels. Zinkoxyd,
} nicht isomorph, aber sich zu wohl charakterisirten Doppelsalzen verbindend.

Aus den Versuchen Rüdorff's über die Lösungen von Salzgemischen mit verschiedenen Basen und verschiedenen Säuren geht hervor, dafs die Lösungen, welche man von den Gemischen zweier zusammengehörigen Salzpaare, wie schwefels. Kali und Chlornatrium einerseits und schwefels. Natron und Chlorkalium andererseits, erhält, wenn man diese mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser in Berührung bringt, nicht identich sind. Es giebt indessen auch eine Reihe zusammengehöriger Salzpaare, von denen man noch nicht einmal von einem derselben eine gesättigte Lösung herzustellen vermag. Zu diesen gehört salpeters. Kali und schwefels. Ammoniak einerseits sowie salpeters. Ammoniak und schwefels. Kali andererseits. — Um die Frage zu entscheiden, ob die Lösungen zweier Salzgemische, welche dieselben Bestandtheile in denselben Gewichtsmengen enthalten, sich gleich oder verschieden zeigen, falls man von dem Sättigungspunkte noch weit entfernt ist, hat Rüdorff den Gefrierpunkt solcher zusammengehöriger Lö-

sungen bestimmt, da nach einer früheren (1) Untersuchung die durch gleiche Gewichtsmengen verschiedener Salze bewirkten Erniedrigungen des Gefrierpunktes des Lösungswassers verschieden sind. Es wurden von salpeters. Kali und Chlorammonium sowie von Chlorkalium und salpeters. Ammoniak Gemenge hergestellt, welche die genannten Salze im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte enthielten, so dafs die beiden Mischungen eine genau gleiche quantitative Zusammensetzung besafsen. Es ergaben sich für gleich concentrirte Lösungen der beiden Mischungen genau die gleichen Gefrierpunkte. Dasselbe Verhalten zeigten die Lösungen entsprechender Gemische von salpeters. Natron und Chlorammonium einerseits und von Chlornatrium und salpeters. Ammoniak andererseits. Gleiche Mengen der zusammengehörigen Salzgemische bewirken aber beim Auflösen nicht die gleiche Temperaturerniedrigung.

Alex. Müller (2) hat den *Chromatismus von Eisenchloridlösungen* untersucht. Nur dann, wenn die Intensität einer gefärbten Lösung bei gleichbleibender Farbenqualität durch Verdünnung proportional der Raumvermehrung abnimmt, ist man zu der Annahme berechtigt, dafs die Moleküle des färbenden Stoffes nur mechanisch auseinandergerückt, aber nicht chemisch verändert werden. Wenn dagegen die Intensität, mit oder ohne Qualitätsveränderung, in einem anderen, gröfseren oder kleineren, Verhältnifs durch Verdünnung der Lösung verändert wird, so mufs man auf eine chemische Veränderung des färbenden Bestandtheils schliefsen. Versuche mit Eisenchlorid haben ergeben, dafs bei ziemlich gleichbleibender Qualität der Farbe die specifische, d. h. die auf ein bestimmtes Gewicht Eisen berechnete, Intensität wesentlich abhängt: 1) von der Natur des Verdünnungsmittels; 2) von der Temperatur der Lösung; 3) von dem Alter der Lösungen. Durch *Verdünnung* mit *Wasser* wird die specifische Intensität kleiner und zwar im um-

(1) Jahresber. f. 1871, 34. — (2) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 6, 123 bis 141, 262 bis 275.

gekehrten Verhältnifs der Quadratwurzel aus dem Würfel des Verdünnungsgrades. Die specifische Intensität wird durch Wasser auch beim *Platinchlorid* und *Kupferoxyd - Ammoniak* geschwächt, aber in niedrigerem Grade; dagegen nimmt sie zu beim *Ferrid-sulfat, -acetat, -formiat.* Zusatz von *Salzsäure* zu einer wässerigen Eisenchloridlösung erhöht die specifische Intensität und wirkt also der durch Wasser bewirkten Abschwächung entgegen. *Salmiak* wirkt ebenfalls der durch Wasser erfolgenden Intensitätsschwächung entgegen, unter den obwaltenden Verhältnissen hat aber ein Atom Salmiak nicht mehr Gewicht als $^2/_3$ Atom Salzsäure. Gemeinsame Gegenwart von *Salzsäure und Salmiak* ist der Intensität des Eisenchlorids günstiger, als der Summe der Einzelwirkungen entspricht, unter den eingehaltenen Bedingungen im Verhältnifs von 9 : 8. *Chlornatrium* in Verbindung mit Salzsäure hat die Intensität der Eisenchloridlösung weit mehr gesteigert als Salzsäure allein; 5 Atome Salzsäure wirken nur wie 3 Atome Chlornatrium. — *Bei erhöhter Temperatur* nimmt die Intensität einer Eisenchloridlösung sehr merkbar zu. Eine ungefähr 30° betragende Erwärmung brachte eine Intensitätssteigerung von 1·0 auf 1·4 bis 1·5 hervor. — Die Intensität einer Eisenchloridlösung hängt wesentlich von der seit der Verdünnung oder dem Temperaturwechsel verflossenen Zeit d. h. *von dem Alter der Lösung* ab. Eine durch Verdünnung mit Wasser dargestellte oder eine erwärmt gewesene Eisenchloridlösung geht nur allmählich auf das ihr zukommende mögliche Intensitätsminimum herab.

Berthelot (1) schliefst in einer Abhandlung über die *Constitution der gelösten Wasserstoffsäuren* und über die umgekehrten Reactionen, welche dieselben ausüben, aus der mit der Wassermenge fortschreitenden Zunahme der Verdünnungswärme sowie aus der Tension der wasserfreien Wasserstoffsäuren in ihren Lösungen unter gleichzeitiger Berücksichtigung

(1) Compt. rend. **76**, 741 bis 748; Bull. soc. chim. [2] **19**, 385; im Ausz. Chem. Centr. 1873, 571.

des chemischen Verhaltens der letzteren, dafs nur in den verdünnten Lösungen der Wasserstoffsäuren bestimmte und beständige Hydrate existiren, während die concentrirten Lösungen zu gleicher Zeit Hydrate im Zustande der Dissociation und eine gewisse Menge Anhydrid enthalten (1). Hieraus seien auch die umgekehrten Wirkungen, welche durch verdünnte und concentrirte Wasserstoffsäuren hervorgebracht werden, zu erklären. Die Anhydride besäfsen gewisse Wirkungen, welche den Hydraten fremd seien, z. B. der Angriff des Schwefelantimons, die Hydrogenisirung organischer Verbindungen, des Schwefels, der schwefligen Säure u. s. w., während die Hydrate der Säuren diese Wirkung nicht besäfsen oder selbst zu den umgekehrten Reactionen führten. Diese Umkehrung der Reaction entspreche immer derjenigen des thermischen Zeichens, weil die beständigen Säurehydrate bei den Reactionen um so viel Wärme weniger entwickelten, als sich bei ihrer Bildung aus Wasser und wasserfreier Wasserstoffsäure entbunden habe. So habe für die Bildung der Jodwasserstoffsäure aus Jod und Schwefelwasserstoffsäure bei Gegenwart von Wasser Alex. Naumann (2) die Grenze der erreichbaren Concentration der Jodwasserstofflösung durch aufmerksame Beobachtung festgestellt und es entspreche dieselbe der Formel $HJ + 7 H_2O$ (ungefähr 25 Proc. HJ). Dem entsprechend fand Berthelot, dafs concentrirte Jodwasserstoffsäure die schweflige Säure in Schwefelwasserstoff umsetzt, so lange ihre Concentration geringer ist, als der Formel $HJ + 7 H_2O$ entspricht. — Berthelot schliefst auch auf Hydrate von dem ungefähren Zusammensetzungsverhältnifs $HCl + 8 H_2O$; $HBr + 4 H_2O$; $HJ + 4 H_2O$.

J. Thomsen (3) versucht nachzuweisen, dafs die vorerwähnten Versuche von Berthelot über die Wärmeentwickelung der Chlorwasserstoffsäure beim Verdünnen mit Wasser

(1) Vgl. die entsprechenden Schlufsfolgerungen Berthelot's bezüglich des theilweisen Bestehens der wasserfreien Basen KHO, BaH_2O_2 u. s. w. neben Hydraten in Lösung in diesem Bericht S. 84. — (2) Jahresber. f. 1869, 105. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 717.

höchst ungenau seien und sich für die Existenz eines Hydrats $ClH, 8H_2O$ durchaus keine Stütze in dem Verlauf der von Berthelot bestimmten Wärmeentwickelung nachweisen lasse.

Nach A. Tscherbatschew (1) geben bei 25 bis 30° gesättigte und in Glasröhren eingeschmolzene *Lösungen von Natriumsulfat* nach dem Erwärmen auf nur bis 32·5° beim Erkalten Krystalle, dagegen sind die höher als auf 35° erwärmten *übersättigt*. Eine bei 30° gesättigte Lösung giebt nach dem Erwärmen auf 32° beim Stehen unter einer Glasglocke über Schwefelsäure Krystalle mit $10 H_2O$, dagegen nach dem Erwärmen auf 35° solche mit $7 H_2O$. Es verliere also durch das Erwärmen auf 35° die chemische Verbindung $3 H_2O$. Zwei zweischenkelige Glasröhren wurden zur Hälfte mit einer bei 11° gesättigten Glaubersalzlösung gefüllt und in die andere Hälfte vollständig entwässertes Salz gebracht und dann zugeschmolzen. Die eine bis auf 32° erhitzte und dann bei 20° mit dem wasserfreien Salz gemischte Lösung gab Krystalle mit $10 H_2O$, die andere bis auf 35° erhitzte unter gleichen Umständen solche mit $7 H_2O$. Aus diesen Versuchen bestätigt Tscherbatschew den Schlufs, dafs die sogenannten übersättigten Lösungen der Salze nur Lösungen eines anderen Hydrats derselben sind.

Ch. Viollette (2) bestreitet die von Tomlinson und van der Mensbrugghe (3) behauptete wesentliche Einwirkung von Flüssigkeitslamellen auf *übersättigte Lösungen* unter Hinweis auf Seine eigenen Versuche, zufolge denen ein Krystall von Natriumsulfat mit $10 H_2O$ in einer übersättigten Glaubersalzlösung stets Krystallisation hervorruft.

G. van der Mensbrugghe (4) entgegnet auf die Bekämpfung der von Ihm und Tomlinson (5) gezogenen Schlüsse bezüglich der Ursachen der Krystallisation übersättigter Lösungen von Seiten Gernez's (6) und beruft Sich zur Rechtfertigung

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **19**, 42; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1459 (Corresp.). — (2) Compt. rend. **76**, 171. — (3) Jahresber. f. 1872, 20. — (4) Compt. rend. **76**, 45. — (5) Jahresber. f. 1872, 20. — (6) Jahresber. f. 1872, 20.

Seiner Anschauungen auf zwei Versuche von Tomlinson (1), wonach chemisch reine Krystalle von derselben Natur wie diejenigen der Lösung die ganze Masse nicht erstarren machten. L. C. de Coppet (2) weist aber nach, dafs in dem einen Versuche von Tomlinson (3) durch das Sieden der concentrirten Lösung von Magnesiumsulfat die eingebrachten gewöhnlichen Krystalle desselben Salzes so vollständig verändert werden, dafs sie in einer schon übersättigten Lösung sich in der Kälte lösen, und weist darauf hin, dafs die bei einem anderen Versuch von Tomlinson (4) beim Eindampfen einer übersättigten Lösung von Natriumsulfat in der Kälte und unter Abschlufs von atmosphärischem Staub sich an der Oberfläche bildenden Krystallkrusten nach Untersuchungen von Loewel und mehreren anderen Chemikern nicht aus dem gewöhnlichen Salz mit $10 H_2O$, sondern aus demjenigen mit $7 H_2O$ bestehen. D. Gernez (5) selbst theilt weitere Versuche mit, wonach dünne Flüssigkeitslamellen durchaus unfähig sind, die plötzliche Krystallisation übersättigter Lösungen hervorzurufen, und letztere Erscheinung nicht zu denjenigen gehört, deren Erklärung man in Beziehung bringen könnte mit der Hypothese der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten. Das Gleiche erweist D. Gernez (6) durch drei Versuchsreihen hinsichtlich der von van der Mensbrugghe (7) behaupteten Ursache der *Gasentwickelung aus Lösungen.* Schliefslich erklärt van der Mensbrugghe (8), durch die Debatte mit Gernez, Viollette, de Coppet die Ueberzeugung erlangt zu haben, dafs die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten bei der Krystallisation übersättigter Lösungen nicht die wichtige Rolle spiele, welche Er in Folge der langen Untersuchungen von Tomlinson geglaubt hatte derselben zuschreiben zu müssen. — Auf die von Gernez in den citirten Mittheilungen erhobenen Prioritätsansprüche antwortet Ch. Viollette (9).

(1) Jahresber. f. 1868, 44; f. 1870, 45. — (2) Compt. rend. 76, 434. — (3) Jahresber. f. 1868, 44. — (4) Jahresber. f. 1870, 45. — (5) Compt. rend. 76, 566. — (6) Compt. rend. 76, 89. — (7) Jahresber. f. 1872, 24. — (8) Compt. rend. 76, 874. — (9) Compt. rend. 76, 712.

Ch. Tomlinson (1) beschreibt Versuche, bei welchen *übersättigte Salzlösungen* krystallisirten durch Berührung mit verschiedenen Oelen unter besonderen Vorsichtsmafsregeln zur Ausschliefsung der Gegenwart von Krystalltheilchen, um zu zeigen, dafs, entgegen der Ansicht von Gernez (2) und von Viollette (3), übersättigte Salzlösungen wirklich unter dem Einflufs anderer nuclei (4) als des Salzes der untersuchten Lösung krystallisiren können.

C. Marignac (5) hat Untersuchungen über die *Löslichkeit des Calciumsulfats und die Uebersättigung der Lösungen desselben* mitgetheilt unter Vorausschickung der verschiedenen früheren Angaben über denselben Gegenstand. Die Bestimmung der Löslichkeit bei der Temperatur der Umgebung bietet keinerlei Schwierigkeit. Mag man feingepulverten krystallisirten natürlichen Gyps anwenden oder das Calciumsulfat in äufserst dünnen und leichten krystallisirten Blättchen, wie man es durch Fällung einer Chlorcalciumlösung durch Schwefelsäure erhält, so reicht ein längeres Digeriren mit Wasser unter häufigem Schütteln hin, um unveränderliche und übereinstimmende Ergebnisse zu erlangen. Nur mufs man sich vor der Anwendung von gebranntem Gyps hüten, welcher die Entstehung einer übersättigten Lösung veranlassen würde. Arbeitet man aber bei Temperaturen, welche von derjenigen der Umgebung verschieden sind, so stöfst man auf die Schwierigkeiten, welche in der Uebersättigung der Lösungen liegen, die selbst bei Gegenwart des festen Salzes lange andauert, wenn dieses sich nur am Boden der Lösung befindet. Man wende dann nur sehr langsam sich absetzendes künstliches Calciumsulfat in ziemlich grofsem Ueberschufs an, halte die Temperatur während einiger Stunden constant unter zeitweiligem Umschütteln und filtrire rasch. Es ist dann eine Ausscheidung von Salz durch Abkühlung nicht zu befürchten. Auf diese Weise wurden die nachstehenden Zahlen-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **21**, 208; Phil. Mag. [4] **45**, 385; Chem. News **27**, 145. — (2) Jahresber. f. 1872, 20. — (3) Dieser Bericht S. 42. — (4) Siehe Jahresber. f. 1870, 44. — (5) N. Arch. ph. nat. **48**, 120.

werthe erhalten, welche die zur Auflösung von 1 Thl. wasserfreiem Calciumsulfat bei den verschiedenen Temperaturen erforderlichen Wassermengen ausdrücken:

0°	525	41°	468
18	488	53	474
24	479	72	495
32	470	86	528
38	466	99	571.

Das Bestehen eines Löslichkeitsmaximums zwischen 32° und 38° ist unzweifelhaft. — *Uebersättigte Lösungen von Calciumsulfat* kann man unter sehr verschiedenen Umständen erhalten. Eine kalt gesättigte Lösung kann in einem verschlossenen Gefäfs lange Zeit nahe dem Siedepunkt erhitzt werden, ohne dafs ein Absatz sich bildet, der beim Kochen in einem offenen Gefäfs erst nach Erreichung eines gewissen Concentrationsgrades entsteht. Die filtrirte Lösung kann sehr veränderliche Mengen Salz ($^1/_{379}$ bis $^1/_{450}$) enthalten, je nachdem durch das Sieden das ausgeschiedene Salz mehr oder weniger lebhaft suspendirt erhalten wurde. Nach der Filtration hält sich die Lösung beim Erkalten ohne Ausscheidung. Durch Verdunstung in der Wärme ohne Sieden wurde eine Lösung von $^1/_{306}$ Salz erhalten. Durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum konnte die Concentration $^1/_{163}$ erreichen, wobei der gröfsere Theil des Gypses auskrystallisirt war. Noch concentrirtere Lösungen erhält man durch Auflösung von fein gepulvertem Calciumcarbonat in verdünnter Schwefelsäure. Bei einem solchen Versuch enthielt die nach $^1/_4$stündigem Schütteln filtrirte und vollkommen neutrale Flüssigkeit $^1/_{114}$ Calciumsulfat. Bald nach dem Filtriren schied dieselbe davon einen Theil aus, hielt aber nach 24 Stunden noch $^1/_{318}$ zurück. Entsprechende Ergebnisse erhält man durch Auflösung von wasserfreiem Calciumsulfat; dieselben schwanken aber je nach dem Grad der Calcination. Ist der Gyps bei möglichst niedriger Temperatur, z. B. bei 135° oder 140°, getrocknet worden, so wird er unmittelbar gelöst. Die nach 10 Minuten langem Schütteln filtrirte Lösung enthält $^1/_{110}$ Salz und giebt sogleich einen Absatz. Der nicht gelöste Theil

ist ganz in wasserhaltiges Sulfat umgewandelt. Dagegen löst sich der zur Rothgluth erhitzte Gyps nur äufserst langsam. Nach 24 Stunden betrug die aufgelöste Menge $^1/_{536}$ bis $^1/_{598}$ je nach der Intensität der Calcination. Aber von Tag zu Tag löst er sich weiter, so dafs bald eine übersättigte Lösung gebildet ist. Das Maximum der Concentration, welcher durch die Berührung mit zum Theil wieder wasserhaltig gewordenem Salz entgegengewirkt wird, betrug $^1/_{372}$, $^1/_{344}$, $^1/_{332}$ in Zwischenräumen von 10 bis 30 Tagen. Nach sechs bis acht Monaten kommt die Löslichkeit kaum auf die normale Ziffer. So lange diese noch nicht erreicht ist, läfst sich die noch nicht vollständige Wiederaufnahme des Krystallisationswassers von Seiten des überschüssigen Salzes nachweisen. Der natürliche feingepulverte *Anhydrit* verhält sich wie der calcinirte Gyps. Nach eintägiger Berührung enthielt die Lösung $^1/_{582}$, das Maximum betrug $^1/_{351}$ nach 40 Tagen, nach acht Monaten war die Löslichkeit noch nicht auf die normale Ziffer zurückgegangen, sondern nur auf $^1/_{457}$; das nicht gelöste Salz enthielt 17·53 Proc. Wasser, während der Gyps 20·9 Proc. enthält, auch konnten mit Hülfe einer starken Loupe rechtwinkelige Anhydritkörnchen unterschieden werden von den nadelförmigen Gypskrystallen. Der Zustand der Uebersättigung der Calciumsulfatlösungen ist sehr langdauernd, wenn der Ueberschufs des gelösten Salzes nicht zu beträchtlich ist. Lösungen von $^1/_{110}$ bis $^1/_{150}$ Salzgehalt geben einen fast unmittelbaren Niederschlag in geschlossenen Gefäfsen wie an der Luft; unter $^1/_{350}$ wurde niemals freiwillige Krystallisation beobachtet. Eine Lösung von $^1/_{285}$ gab in einem geschlossenen Gefäfs erst nach 14 Tagen eine sichtbare Ausscheidung, die Löslichkeit betrug nach 1 Monat $^1/_{312}$, nach 2 Monaten $^1/_{414}$, nach 3 Monaten $^1/_{446}$, wiewohl öfter der Absatz aufgeschüttelt worden war. Durch Sieden wird die Uebersättigung verringert ohne vollständig zu verschwinden. Bei gewöhnlicher Temperatur fing eine Lösung von $^1/_{297}$ nach Stunden mit der Bildung eines Niederschlages an, die Löslichkeit fiel nach 10 Tagen auf $^1/_{406}$, nach 20 Tagen auf $^1/_{456}$. Dieselbe Lösung gab beim Erhitzen zum Sieden sogleich einen reich-

lichen Niederschlag, das nach 10 Minuten erhaltene Filtrat hielt $^1/_{417}$ Salz zurück. Vergleicht man diese Erscheinungen mit den bei sehr löslichen Salzen beobachteten, so fällt der geringe Einflufs auf, welchen auf die Uebersättigung die Gegenwart von überschüssigem krystallisirtem Calciumsulfat ausübt. Marignac erklärt denselben durch das Fehlen merklicher Dichtigkeitsänderungen der Calciumsulfatlösungen im normalen und im übersättigten Zustand, woher die Bewegung durch Strömung oder Diffusion nur äufserst langsam fortschreitet, wenn durch die Berührung mit dem festen Salz in dessen nächster Nachbarschaft die Uebersättigung aufgehört hat. Ein Einflufs der Berührung mit freier Luft wie bei den übersättigten Lösungen sehr löslicher Salze liefs sich für die Calciumsulfatlösungen nicht feststellen, indem die nach langer Zeit erst erkennbare Krystallisation in einer übersättigten Lösung stets der Verdunstung an der Oberfläche zugeschrieben werden konnte.

P. Champion und H. Pellet (1) vergleichen die Art der Zersetzung *explosiver Körper* mit den Erscheinungen der *Uebersättigung*, insbesondere die Explosion des Dynamits mit der Krystallisation übersättigter Natriumsulfatlösungen. Den in letzterem Fall die Krystallisation veranlassenden gleichartigen oder isomorphen Krystall vertritt im ersteren der explosive Zünder, unter dessen Einflufs die rasche Zersetzung des Nitroglycerins vor sich geht. Es kann dieselbe durch einige Decigramme Knallquecksilber hervorgebracht werden, aber nicht durch eine Jodstickstoffmenge von gleichem mechanischem Effecte (2). Der Zusatz eines trägen Körpers, wie Kieselsäure u. s. w., zu Nitroglycerin verringert die Empfindlichkeit. In entsprechender Weise wird die Krystallisation einer übersättigten Natriumsulfatlösung durch Zusatz von anderen Körpern, wie Glycerin oder anderen Salzen, verzögert.

(1) Compt. rend. **77**, 53. — (2) Vgl. Champion und Pellet, Jahresber. f. 1872, 98, 99.

L. Joulin (1) hat Versuche über die *Doppelzersetzung von Salzen* angestellt. Aus denselben ergiebt sich, dafs die Reaction zwischen den *Alkalicarbonaten* und den *Metallsalzen*, gleichgültig ob die Oxyde fähig oder unfähig sind Hydrate zu bilden, Mischungen des Carbonats und des Oxyds erzeugt, im Allgemeinen nach unbestimmten Verhältnissen, für einen Ueberschufs des Alkalicarbonats bei jeder Verdünnung, für einen Ueberschufs des Metallsalzes nur von einer gewissen Verdünnung ab. Die Menge des Oxyds nimmt zu mit der Verdünnung und der Temperatur. Der Verlauf der Reaction wird verzögert durch Verdünnung und durch einen Ueberschufs eines der Salze. Als secundäre Reaction tritt die Zersetzung des Metallcarbonats durch das noch nicht umgesetzte Alkalicarbonat ein. Das neutrale *Manganphosphat* hält sich unverändert unter Wasser oder unter einer concentrirten Lösung von saurem Natriumphosphat, ändert sich aber sehr gering unter neutralem Phosphat und wird sofort zersetzt durch basisches Phosphat. — Das Wasser zersetzt die *Borate* der Alkalien nicht, aber es bildet leicht Oxyde aus den metallischen Boraten, welche von concentrirten Lösungen des neutralen oder sauren Natriumborats fast nicht verändert werden. Daher giebt die Reaction der Alkaliborate und Metallsalze bei grofser Concentration reines Metallborat bei einem Ueberschufs von Alkaliborat, und Oxyd bei einem Ueberschufs des Metallsalzes, wobei das Oxyd von der Zersetzung des Metallsalzes durch Wasser stammt. — Die Einwirkung der *Alkalisilicate* auf Metallsalze ist analog derjenigen der Alkalicarbonate. — Bei der Reaction des neutralen *Natriumacetats* auf Mangansulfat ist die Erzeugung von Oxyd der Bildung von Natriumdiacetat zuzuschreiben. — Nach Joulin wirken sonach zwei Ursachen zusammen zur Bildung von Oxyd bei der Reaction der Alkalisalze — der Carbonate, Phosphate, Borate, Silicate, Acetate — auf die Metallsalze: 1) Die Ein-

(1) Ann. chim. phys. [4] **30**, 248 bis 275; im Ausz. Compt. rend. **76**, 558; Bull. soc. chim. [2] **19**, 338.

wirkung der sehr beständigen Alkalisalze auf die wenig beständigen Metallsalze derselben Art, welch letzteren die ersteren Säure entziehen um ihrer Alkalinität zu genügen. 2) Die sehr große Verlangsamung der Reaction der Körper von schwacher Verwandtschaft unter dem Einfluß der Verdünnung bei gleichen Aequivalenten und in der ersten Zeit der Reaction bei einem Ueberschuß des einen oder des anderen Salzes, welche Verlangsamung der erwähnten secundären Reaction gestattet sich geltend zu machen.

Troost und Hautefeuille (1) haben eine Abhandlung über die *Umwandlung isomerer und allotropischer Körper* veröffentlicht, in welcher dieselben auch Ihre neueren Untersuchungen über die *Umwandlung des weißen Phosphors in rothen* oder vielmehr in Phosphor von wechselnder Constitution und Farbe mittheilen. Die Umwandlung des gewöhnlichen und flüssigen Phosphors in rothen Phosphor ist ganz vergleichbar der Umwandlung der flüssigen Cyansäure in Cyamelid (2). Handelt es sich um dampfförmigen Phosphor, so nimmt derselbe zunächst das Spannungsmaximum an, welches der Temperatur entspricht, bei welcher man arbeitet. Diese Spannung vermindert sich dann schrittweise während der Bildung des rothen Phosphors bis zu einem constanten Werth, welcher die Spannung der Transformation bei der nämlichen Temperatur darstellt. Die folgende Zusammenstellung enthält die bei verschiedenen Temperaturen beobachteten beiden Spannungen :

Temperatur	Spannungsmaximum	Transformationsspannung
360°	3·2 atm	0·12 atm
440	7·5	1·75
487	—	6·80
494	18·0	—
503	21·9	—
510	—	10·8
511	26·2	—
531	—	16·0
550	—	31·0
577	—	56·0.

(1) Compt. rend. 76, 1175; Chem. Centr. 1873, 188. — (2) Vgl. Troost und Hautefeuille, Jahresber. f. 1869, 99.

Indem Troost und Hautefeuille den Phosphor auf eine der Erweichung von schwer schmelzbarem Glas sehr nahe liegende Temperatur brachten, erhielten Sie rothen Phosphor in krystallisirtem Zustand. Er erscheint in compactem Zustand violettschwarz vom Ansehen eines geschmolzenen Körpers, mit muschelförmigem Bruch und durchscheinenden Rändern, und in den Höhlungen dieser Masse finden sich die Krystalle.

R. Fresenius (1) macht in Bezug auf den im Jahresber. f. 1871, 862 bei Erwähnung Seiner Bitte an die moderne Chemie angebrachten Randtitel „Einseitig reactionäre Anschauung der Chemie" die Bemerkung, daſs einfach das Dogma an die Stelle des Beweises treten würde, wenn man nicht mehr nach den unterscheidenden Merkmalen von nach Seiner Ansicht willkürlich von den Vertretern der modernen Chemie als verschieden aufgestellten Körpern wie Chromsäure und Dichromsäure, Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure, Borsäure und Pyro- und Metaborsäure fragen dürfe. Dem gegenüber rechtfertigt sich der besagte Marginaltitel dadurch, daſs z. B. die Schwefelsäure von der Pyroschwefelsäure sich nach Untersuchungen von Berthelot (2) durch verschiedene thermochemische Reactionen unterscheidet, und derartige Verschiedenheiten auch von Nichtvertretern der modernen Chemie erkannt werden könnten, wenn Dieselben nur Ihren Gesichtskreis über das Gebiet der im seitherigen Sinne der analytischen Chemie ausschlieſslich sogenannten Reactionen hinaus erweitern und damit aus Ihrer Einseitigkeit heraustreten wollten.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 430. — (2) Jahresber. f. 1872, 89.

Thermisch-chemische Untersuchungen.

A. Rigg (1) veröffentlicht eine Reihe von Vorlesungen über die *Energie der Imponderabilien* mit besonderer Berücksichtigung der Messung und Ausnutzung derselben.

W. A. Norton (2) giebt Erörterungen über die *dynamische Theorie der Wärme*.

C. Szily (3) giebt den Einwänden von Clausius (4) gegenüber nähere Ausführungen über das dynamische Princip von Hamilton in der *Thermodynamik*, wonach Er sich für vollständig berechtigt erachtet, an Seiner (5) früheren Behauptung festzuhalten.

A. Ledieu (6) giebt eine Reihe von Mittheilungen über den directen Beweis der Grundsätze der *Thermodynamik* und die Entwickelung der Gesetze der *Reibung* und des *Stofses*.

R. Clausius (7) hat in einem Aufsatz über einen neuen mechanischen Satz in Bezug auf stationäre (8) Bewegungen der früher von Ihm (9) entwickelten und auf die Wärmelehre angewendeten Gleichung eine möglichst allgemeine Form gegeben, wodurch auch ihre Anwendung auf besondere Fälle erleichtert wird und an Sicherheit gewinnt.

H. Serrano y Fatigati (10) hat das *mechanische Aequivalent der Wärme* bestimmt durch die Beziehung zwischen der zur Drehung der Scheibe einer elektrischen Maschine von Ramsden aufgewandten Arbeit und den erzeugten elektrostatischen Zersetzungen :

(1) Chem. News **28**, 5, 15, 28, 54, 67, 78, 92, 104, 119, 139, 153, 176, 190, 199, 223, 236, 273, 284, 309, 319. — (2) Sill. Am. J. [3] **5**, 186. — (3) Pogg. Ann. **149**, 74 bis 86. — (4) Jahresber. f. 1872, 61. — (5) Jahresber. f. 1872, 60. — (6) Compt. rend. **77**, 94, 163, 260, 325, 414, 455, 517. — (7) Sitzungsber. d. Niederrhein. Ges. f. Natur- und Heilkunde 1873, vom 16. Juni; Pogg. Ann. **150**, 106; Phil. Mag. [4] **46**, 236, 266. — (8) Vgl. Clausius, Jahresber. f. 1870, 76. — (9) Jahresber. f. 1871, 63. — (10) N. Arch. ph. nat. **48**, 252.

Entwickelter Wasserstoff	Zersetzungs-wärme	Aufgewandte Arbeit	Mechanisches Aequivalent	Anzahl d. Versuche
0·017 g	0·578 cal	272·81 kgm	471·99	12
0·042	1·428	649·74	455·00	7
0·005	0·170	79·5	467·64	9
		Mittleres Aequivalent	464·87.	

E. Mallard (1) erörtert den Begriff der *Temperatur* in der mechanischen Wärmetheorie und die physikalische Deutung des zweiten Hauptsatzes dieser Theorie.

G. Recknagel (2) theilt Betrachtungen und mathematische Entwickelungen mit über *Temperatur* und *Temperaturmaafs*. Derselbe behandelt insbesondere die Frage, unter welchen Bedingungen die Temperaturerhöhung der Luft, welche bei constantem Volum erwärmt wird, der Zunahme ihrer Expansivkraft proportional ist.

B. F. Craig (3) verwirft das von Tellier (4) empfohlene Verfahren zur *Bestimmung des Nullpunkts* von Thermometern. Der Nullpunkt sei nicht der Gefrierpunkt des Wassers, sondern der Schmelzpunkt des Eises und diesen erhalte man genau, wenn man das Instrument in feuchten Schnee bis zu dem Nullpunkt einsenke, vorausgesetzt, dafs um das Gefäfs herum sich nicht Wasser ansammele. Die meistens zu hohen Angaben der Thermometer entstammen nicht einer ursprünglich ungenauen Feststellung des Nullpunkts, sondern der mit der Zeit eintretenden Zusammendrückung des Thermometergefäfses.

A. F. Weinhold (5) ist durch Versuche über die Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit der existirenden pyrometrischen Methoden zu folgenden Ergebnissen gelangt: 1) Von den fertig zu beziehenden Pyrometern ist nur das Siemens'sche empfehlenswerth (6). 2) Das Calorimeter kann, in geeigneter

(1) Phil. Mag. [4] **45**, 77 aus Compt. rend. **75**, 1479. — (2) Pogg. Ann. Ergbd. **6**, 275 bis 302. — (3) Am. Chemist 1873, **3**, 325. — (4) Jahresber. f. 1872, 52. — (5) Programm der höheren Gewerbschule zu Chemnitz, Ostern 1873, S. 3 bis 42; Pogg. Ann. **149**, 186 bis 233; im Ausz. Dingl. pol. J. **208**, 124. — (6) Vgl. S. 53.

Weise benutzt, als Pyrometer dienen. 3) Die specifische Wärme des Eisens läfst sich durch die Formel $C_t = C_0 + \alpha t + \beta t^2$ ausdrücken; mit der Temperatur wächst sie bedeutend und regelmäfsig, die des Platins wenig und unregelmäfsig. 4) Die Dissociation von Verbindungen, die aus einem starren und einem gasigen Stoffe bestehen, folgt nicht den von Debray (1) und von Lamy (2) angegebenen Gesetzen (vgl. bei Dissociation).

Das *elektrische Pyrometer* von L. W. Siemens (3) gründet sich auf die gesetzmäfsige Zunahme des Widerstands eines reinen metallischen Leiters mit steigender Temperatur. Man bedient sich einer auf passende Weise geschützten Platinspirale, welche so angeordnet ist, dafs ihr Widerstand gemessen werden kann, während sie der zu ermittelnden Temperatur ausgesetzt ist. Nach durch G. C. Foster erstatteten Berichten (4) einer Commission der British Association zeigten untersuchte Pyrometer nach einmaligem oder wiederholtem Erhitzen eine Zunahme des Leitungswiderstands, nach der aber möglicherweise keine weitere Aenderung vorkommen könnte.

G. Codazza (5) beschreibt und veranschaulicht durch Zeichnungen ein *Luftpyrometer* mit Luftcompressionsmanometer. Wenn die zu messende Temperatur eine gewisse Grenze überschreitet und mit ihr der Druck noch um einige Atmosphären steigt, so ist das freie Luftmanometer des Regnault'schen Luftthermometers nicht mehr praktisch anwendbar, weshalb dem Apparat ein Manometer mit comprimirter Luft beigegeben wurde.

J. Salleron (6) beschreibt ein *calorimetrisches Pyrometer* zur Messung hoher Temperaturen. Ein Cylinder von Kupfer oder Platin, welcher zur Verringerung der Ausstrahlung oder Fortleitung der Wärme von einer Hülle aus gleichem Metall

(1) Jahresber. f. 1867, 85. — (2) Jahresber. f. 1869, 134; f. 1870, 137. — (3) Dingl. pol. J. **209**, 419. — (4) Dingl. pol. J. **210**, 176; Chem. News **28**, 173; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1386 (Corresp.). — (5) Dingl. pol. J. **210**, 255. — (6) Monit. scientif. [3] **3**, 841 mit Abbild.; Chem. News **28**, 77.

umgeben ist, nimmt die zu ermittelnde Temperatur an und wird dann rasch in das Wasser eines Calorimeters eingesenkt. Nach Beobachtung der Temperatur des letzteren wird dann in bekannter Weise die fragliche Temperatur abgeleitet.

A. M. Meyer (1) erklärt die Theorie und Methode der Anwendung eines *akustischen Pyrometers* zur Ermittelung der von Temperaturveränderungen bewirkten Abweichungen in der Anzahl von Wellenlängen in Röhren, um dadurch die Temperatur der Röhren zu messen. Es hängt diese Mittheilung zusammen mit einer vorangehenden Desselben (2) über eine Methode, die Schwingungsphasen in der einen tönenden Körper umgebenden Luft wahrzunehmen und dadurch direct in der schwingenden Luft die Länge ihrer Wellen zu messen und die Form ihrer Wellenoberfläche zu erforschen. Dieses pyrometrische Verfahren sei eben so genau wie das mit dem Luftthermometer, welches bisher als Norm angenommen wurde.

J. Dewar (3) und auch Gladstone (4) berichten über die Anwendung der Aenderungen des Spectrums bei steigender Temperatur zur *Messung hoher Temperaturen*. Es bieten sich noch nicht überwundene Schwierigkeiten.

Um Schmelztiegel von Platin oder Porcellanbiscuit von 15 bis 20 cbcm Inhalt einer *hohen Temperatur* auszusetzen haben L. Forquignon und A. Leclerc (5) die Principien der Oefen von Schloesing und von Perrot vereinigt, d. h. Sie bedienten sich eines Apparats mit umgekehrter Gasflamme, in welchem die Verbrennung vermittels eines Gebläses lebhafter gemacht war, und konnten leicht in weniger als 1/4 Stunde 40 g weiches Eisen schmelzen.

P.-A. Favre (6) giebt eine weitere Erwiederung auf die letzten Ausführungen von Berthelot (7) bezüglich der *Unge-*

(1) Pogg. Ann. **149**, 287; Phil. Mag. [4] **45**, 18. — (2) Pogg. Ann. **148**, 278; Phil. Mag. [4] **44**, 321. — (3) Chem. News **28**, 174; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1385 (Corresp.). — (4) Chem. News **28**, 174. — (5) Compt. rend. **76**, 116. — (6) Ann. chim. phys. [4] **29**, 87; Bull. soc. chim. [2] **19**, 441. — (7) Jahresber. f. 1872, 62.

nauigkeit des Quecksilbercalorimeters und hofft damit entgültig die Debatte zu schliefsen, indem Er zugleich die Beurtheilung den Gelehrten anheimgiebt.

A. Kurz (1) kritisirt in einer Mittheilung über die *thermische und mechanische Ausdehnung der Körper* zunächst die von Kupffer (2) gegebene Ableitung des mechanischen Aequivalents aus dem Vergleiche jener beiden Ausdehnungen, macht dann eine Bemerkung zu Buff's (3) Berechnung der Ausdehnungswärme fester Körper und verurtheilt Edlund's (4) Bestimmung des Wärmeäquivalents der Arbeitseinheit aus der Volumänderung und Temperaturänderung von Metalldrähten beim Dehnen oder Zusammenziehen.

F. Kohlrausch (5) hat die *Wärmeausdehnung des Hartgummis* (der Kammmasse) bestimmt. Der Coëfficient für 1° fand sich zu

0·0000770 gemessen zwischen 16·7° und 25·8°
0·0000842 „ „ 25·8 „ 35·4,

also $\alpha_t = 0{\cdot}000061 + 0{\cdot}00000076\ t$. Hiernach ist nicht nur die Ausdehnung, sondern auch deren Zunahme mit der Temperatur sehr bedeutend, vermuthlich im Zusammenhang mit dem Gehalt an Schwefel, für welchen bereits H. Kopp (6) bei 30° den Coëfficienten 0·000061 gefunden hat, und in merkwürdigem Gegensatz gegen das weiche Kautschuk. Die geraume Zeit, welche der etwa 1 cm dicke Stab Hartgummi nach der Erwärmung bedurfte, um eine constante Länge anzunehmen, schreibt Kohlrausch nicht allein der schlechten Wärmeleitung zu, sondern vermuthet, dafs analog der elastischen Formänderung auch die Wärmeausdehnung nicht augenblicklich sich vollende, sondern nach der Temperaturänderung sich allmählich schwächer werdend fortsetze, worauf einige Beobachtungen von A. Matthiessen (7) an Glasstäben bereits hindeuteten; vermuthlich

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **6**, 314 bis 318. — (2) Jahresber. f. 1852, 37. — (3) Jahresber. f. 1872, 58. — (4) Pogg. Ann. 1865, **126**, 539. — (5) Pogg. Ann. **149**, 577; Dingl. pol. J. **210**, 444; im Ausz. Chem. Centr. 1873, 317. — (6) Jahresber. f. 1851, 55. — (7) In der im Jahresber. f. 1865, 22, (1) angeführten Abhandlung; auch Pogg. Ann. **128**, 521.

aber trete an organischen Substanzen wie die elastische so auch die *Wärme-Nachwirkung* in höherem Grade auf.

W. C. Röntgen (1) hat die von Ihm (2) in Aussicht gestellte genauere Bestimmung des *Verhältnisses der beiden specifischen Wärmen,* derjenigen bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum, $\frac{C_p}{C_v} = k$, ausgeführt mit verbesserten instrumentellen Hülfsmitteln durch eine sorgfältige und umsichtige Arbeit. Er fand für *Luft* k = 1·4053 im Mittel von 10 Versuchen, bei welchen die gröfsten Abweichungen vom Mittel + 0·0020 und − 0·0021 betrugen; für *Kohlensäure* k = 1·3052 im Mittel von 10 Versuchen, bei welchen die gröfsten Abweichungen vom Mittel + 0·0020 und − 0·0028 betrugen; für *Wasserstoff* k = 1·3852 im Mittel von 8 Versuchen, bei welchen die gröfsten Abweichungen vom Mittel + 0·0045 und − 0·0039 betrugen. Röntgen beschreibt eingehend den angewandten Apparat, das Versuchsverfahren, die Correctionen und giebt schliefslich eine kritische Uebersicht der früheren k-Bestimmungsversuche, auch derjenigen von Cazin (3), welcher für *Luft* in der späteren Untersuchung k = 1·407 fand, aber den Werth 1·410 aus der früheren Arbeit für richtiger hält, für *Kohlensäure* k zu 1·305 bestimmte und bei gröfseren Drucken bis zu 9 atm bedeutend kleinere Werthe von k beobachtete. Röntgen berechnet das *mechanische Aequivalent der Wärme* nach der Formel für ideelle Gase $C_p - C_v = AR$ aus Seinen Versuchen mit atmosphärischer Luft zu 427·31, aus denen mit Kohlensäure zu 425·16.

F. Kohlrausch (4) giebt einige das anerkennenswerthe Verfahren von Röntgen näher rechtfertigende Ausführungen, und bemerkt, dafs er Sein (5) Verfahren in seiner etwas primitiven Gestalt nur als einen Vorlesungsversuch beschrieben haben würde, wenn Ihm damals die mit weit vollkommeneren Mitteln

(1) Pogg. Ann. **148**, 580 bis 624. — (2) Jahresber. f. 1870, 86. — (3) Jahresber. f. 1864, 58; f. 1870, 56. — (4) Pogg. Ann. **149**, 579. — (5) Jahresber. f. 1869, 88.

angestellten Messungen von Cazin (1) bekannt gewesen wären, bei denen die in Seiner Mittheilung hervorgehobenen Bedenken gegen die früheren Bestimmungen des specifischen Wärmenverhältnisses berücksichtigt waren. Derselbe glaubt die mehrseitige Discussion als abgeschlossen betrachten zu können, insoweit Boltzmann (2) die von Kurtz (3) gemachten principiellen Ausstellungen widerlegt habe, und bespricht nur noch eine betreffende Bemerkung des Ersteren. — Kohlrausch zeigt ferner, dafs wohl bei allen Versuchen zur Bestimmung des Verhältnisses $\frac{C'}{c}$ die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung, welche die im Recipienten zurückbleibende Luft im Augenblick der Absperrung des Hahnes besitzt, bei ihrer Umsetzung in Wärme eine nur unmerkliche Temperaturerhöhung hervorbringt. Für Röntgen's Messungen z. B. berechnet sich die betreffende Temperaturerhöhung zu nur etwa $^1/_{60000}{}^0$. — Derselbe stellt ferner einige Betrachtungen über die Abkühlungsgeschwindigkeit der Gase an, und weist nach, dafs der Druck einer auf constantem Volum gehaltenen Gasmasse nur von ihrem Gesammtwärmegehalt, aber nicht von der Vertheilung der Wärme abhängt.

E. H. Amagat (4) hat das *Verhältnifs der beiden specifischen Wärmen* bestimmt durch ein 3 cm Quecksilberhöhe nicht übersteigendes Zusammendrücken eines begrenzten Gasvolums unter dem Anfangsdruck von 1 atm und Bestimmung des Drucks nach der Volumverminderung, unter Anwendung der Formel von Poisson $pv^{\frac{C}{c}} = p_1v_1^{\frac{C}{c}}$, in welcher der Exponent $\frac{C}{c}$ gesucht wird. Mit atmosphärischer *Luft* wurde erhalten $\frac{C}{c}$ = 1·391 ohne Correction, = 1·397 mit Correction bezüglich der

(1) Jahresber. f. 1870, 56. — (2) Jahresber. f. 1870, 84. — (3) Jahresber. f. 1869, 91. — (4) Compt. rend. 77, 1325.

Abkühlung während der Operation bis zur Bestimmung des Drucks. Danach wäre das mechanische Aequivalent der Wärme = 434, welche Zahl nur um eine Einheit von derjenigen von Violle mit dem Foucault'schen Apparat gefundenen abweicht. Ein Versuch mit *Kohlensäure* ergab den vielleicht etwas zu hohen Werth $\frac{C}{c} = 1{\cdot}299$.

W. G. Mixter und E. S. Dana (1) fanden vermittelst des Bunsen'schen (2) Eiscalorimeters die *specifischen Wärmen* des *Siliciums* zu 0·1710, des *Zirkoniums* zu 0·6660, des *Bors* zu 0·2518.

A. Winkelmann (3) hat eine Arbeit über die *specifischen Wärmen von Flüssigkeitsgemischen und die Mischungswärmen* veröffentlicht. Bei den zahlreichen Favre'schen (4) Versuchen sind die Anfangstemperaturen der Bestandtheile im Moment ihrer beginnenden Mischung nicht angegeben. Ueberdiefs entbehrt man wegen Mangels der spec. Wärmen der Bestandtheile jeden Anhaltspunktes zur Beurtheilung der von Ihm benutzten Flüssigkeiten, von denen mehrere in sehr verschiedener Zusammensetzung vorkommen. Bussy und Buignet (5) haben in der ersten Arbeit nur die Temperaturänderungen beim Mischen zweier Flüssigkeiten bestimmt, in der späteren sind auch die spec. Wärmen der Flüssigkeiten und ihrer Mischungen untersucht, wonach sich die Wärmemengen berechnen lassen. Durch die Bestimmung der spec. Wärme wurde aufserdem dargethan, dafs sich die Wärmewirkungen nicht allein durch den Unterschied der spec. Wärmen der Mischung und der Bestandtheile erklären lassen. Aus den Versuchsergebnissen ist besonders hervorzuheben der Nachweis, dafs durch den Einflufs des Mengenverhältnisses bei Mischung zweier Flüssigkeiten selbst der Sinn der Wärmewirkungen sich ändern kann und dafs ferner

(1) Ann. Chem. Pharm. **169**, 388. — (2) Jahresber. f. 1870, 80. — (3) Pogg. Ann. **150**, 592 bis 619; dazu eine kleine Berichtigung in Pogg. Ann. 1874, **151**, 512. — (4) Jahresber. f. 1864, 66. — (5) Jahresber. f. 1864, 62, 68 und später Jahresber. f. 1867, 69.

die Temperaturänderungen in keiner Beziehung zur Aenderung des Volums stehen, welche die Flüssigkeiten durch die Mischung erleiden. Die in der ersten Arbeit von Bussy und Buignet angewandte nicht genaue Methode mufste die Temperaturänderungen in jedem Falle zu klein ergeben. Weiter hat Schüller (1) Versuche angestellt zur Bestimmung der spec. Wärmen von Flüssigkeitsgemischen. Fast zu gleicher Zeit haben Dupré und Page (2) Untersuchungen mitgetheilt über die spec. Wärme, Mischungswärme und Ausdehnung der Gemische von Aethylalkohol und Wasser und später ist von Dupré (3) allein eine Fortsetzung dieser Arbeit gegeben, welche sich auf Methylalkohol und Wasser bezieht. Bei der Berechnung dieser mit grofser Sorgfalt angestellten Versuche ist aber bei den an den Temperaturerhöhungen angebrachten Correctionen gefehlt worden mit merklichem Einflufs auf die schliefslichen Resultate. Endlich hat noch Jamin (4) vier Versuchsreihen über die Temperaturen mitgetheilt, welche entstehen, wenn Wasser und Alkohol, welche unter einander verschiedene Temperaturen haben, mit einander gemischt werden. — Winkelmann hat nun die Mischungswärmen und specifischen Wärmen untersucht für die Gemische *Alkohol-Wasser, Alkohol-Benzin, Alkohol-Schwefelkohlenstoff* und *Benzin-Schwefelkohlenstoff*, für das erste Gemische bei drei, für die übrigen bei zwei verschiedenen Temperaturen. Zunächst wurde für die einzelnen Bestandtheile gefunden :

Alkohol :

Spec. Gew. bei 16·03° = 0·7946,
Spec. Wärme k_t = 0·57321 + 0·001443 t + 0·0000122 t^2, zwischen 8·82° und 23·18°.

Benzin :

Spec. Gew. bei 16·50° = 0·6986,
Spec. Wärme k_t = 0·5244 + 0·000220 t, zwischen 8·82° und 19·06°.

(1) Jahresber. f. 1870, 89. — (2) Jahresber. f. 1869, 95. — (3) Jahresber. f. 1872, 55. — (4) In der im Jahresber. f. 1870, 95, (1) angeführten Abhandlung.

Schwefelkohlenstoff:

Spec. Gew. bei 16·06° = 1·2665,
Spec. Wärme k_t = 0·2575 + 0·000182 t, zwischen 4·47° und 18·62°.

Die Mischung von Alkohol und Benzin, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, Benzin und Schwefelkohlenstoff ruft eine Temperaturerniedrigung hervor und die bei der Mischung von 1 g eines Bestandtheils mit verschiedenen Mengen des anderen Bestandtheils verbrauchte Wärmemenge ist um so gröfser, je gröfser die zweite Menge ist. Es besteht also hier dieselbe Regelmäfsigkeit, welche auch für Salze bei niedrigeren Temperaturen gilt, dafs nämlich die bei der Lösung verbrauchte Wärmemenge zugleich mit der angewandten Wassermenge wächst. Eine nähere Beziehung, welche die Wärmemenge, die zur Mischung von 1 g des einen Bestandtheils in eine bestimmte Menge des anderen Bestandtheils verbraucht wird, in ein einfaches Verhältnifs zu dieser zweiten Menge setzt, besteht übrigens nicht. Eine Vergleichung der zur Herstellung derselben Gewichtsmenge Mischung aus verschiedenen Mengenverhältnissen der Bestandtheile erforderlichen Wärmemengen zeigt das Maximum immer da, wo die Mischung aus gleichen Theilen besteht. Von hieraus nehmen bei den drei erwähnten Gemischen die Wärmemengen nach jener Seite hin schneller ab, wo in der Mischung derjenige Bestandtheil überwiegt, welcher die gröfsere spec. Wärme besitzt. Die Wärmeverhältnisse bei der Mischung von Alkohol und Wasser bilden eine eigene Gruppe, indem umgekehrt mehr Wärme frei wird, wenn 1 g Alkohol mit einer gröfseren Wassermenge gemischt wird als mit einer kleineren. In der folgenden Tabelle sind die Werthe für die spec. Wärmen und Mischungswärmen zusammengestellt, welche von Winkelmann einerseits und von Dupré und Page andererseits bestimmt wurden. Die Reihen I und III enthalten die Wärmemengen, die durch Bildung von 5 g Mischung erzeugt werden; dieselben beziehen sich auf die Anfangstemperatur von 17°. Die Reihen II und IV enthalten die spec. Wärmen der Mischungen für das Temperaturintervall 17·4 und 20·5°:

Alkohol in 10 Misch.	Dupré u. Page I	II	Winkelmann III	IV
1	26·68	1·0358	25·90	1·0302
2	43·95	1·0436	42·70	1·0474
3	47·98	1·0260	47·28	1·0337
4	44·86	0·9680	42·60	0·9872
5	35·58	0·9068	35·02	0·9248
6	27·26	0·8433	26·72	0·8662
7	18·82	0·7844	19·05	0·8060
8	12·48	0·7169	12·06	0·7389
9	7·70	0·6576	6·54	0·6746.

Die nicht unbeträchtlichen Abweichungen dieser Zahlen verlaufen bei den spec. Wärmen regelmäfsig (vgl. oben S. 59), sind aber bei den Mischungswärmen ganz unregelmäfsig. — Aufser den Alkohol-Wasser-Gemischen sind von Schüller (a. a. O.) auch die übrigen Gemische Winkelmann's in Bezug auf ihre spec. Wärmen untersucht worden. Indessen weichen die spec. Wärmen der benutzten Flüssigkeiten sehr von einander ab.

A. Winkelmann (1) hat die *spec. Wärmen von Salzlösungen* und die *Auflösungswärme von Salzen* untersucht. Wie Derselbe einleitend erwähnt, war der erste, der messend verfolgte, wie viel Wärme verbraucht wird, um eine bestimmte Salzmenge in einer bestimmten Wassermenge zu lösen, Graham (2). Letzterer benutzte die Mischungsmethode und bestimmte die Abkühlung, die in Folge des Lösungsprocesses eintritt, mittelst des Thermometers. Die Resultate, die Graham erhielt, konnten aber keine hinreichend genauen Werthe liefern, weil Er nur annähernd den Einflufs der Umgebung auf die Temperatur des Wassers berücksichtigte und den Unterschied der spec. Wärmen der Lösung und des Wassers vollständig vernachlässigte. Indessen konnte Er doch schon feststellen, dafs die zur Lösung einer bestimmten Salzmenge nöthige Wärmemenge abhängig ist von der Temperatur, bei der die Lösung vor sich geht, und zwar dafs im Allgemeinen die

(1) Pogg. Ann. **149**, 1 bis 32. — (2) Phil. Mag. 1844, **24**.

Wärmemenge wächst, wenn die Temperatur abnimmt. Diese Abhängigkeit studirte Person (1) genauer an sechs Salzen, die Er für wenige Procentgehalte untersuchte. Er gelangte hierbei zu derselben Beziehung, die sich später direct durch die mechanische Wärmetheorie begründen liefs (2). Wird nämlich in p g Wasser 1 g Salz bei der constanten Temperatur t_1 durch die Wärmezufuhr λ_1 gelöst und ebenso ein anderesmal bei der Temperatur t_2 durch die Wärmezufuhr λ_2, so fand Person, wenn k die spec. Wärme der Lösung und c die des festen Salzes bedeutet, dafs

$$\lambda_1 = \lambda_2 + \left(\frac{c + p}{p + 1} - k\right)(p + 1)(t_2 - t_1).$$

Person schlofs aus Seinen Uutersuchungen ferner, dafs die zur Lösung von 1 g Salz nöthige Wärmemenge verschieden ist je nach der Wassermenge, in der das Salz gelöst wird, und zugleich mit dieser zunehme. — Nach Winkelmann's Versuchen besteht zwischen der Lösungswärme und der zum Lösen verwandten Wassermenge keine allgemeine einfache Beziehung, selbst die nicht, dafs die Lösungswärme mit wachsender Wassermenge zunimmt. Für die specifischen Wärmen k der Lösungen der sechs untersuchten Salze und für die Auflösungswärme λ_0 und λ_{50} bei 0° und bei 50°, d. h. für die Wärmemenge, welche zuzuführen ist, um 1 g Salz in einer bestimmten Wassermenge zu lösen, hat Winkelmann die nachstehenden Formeln berechnet, welche innerhalb der beobachteten Werthe Gültigkeit haben und in welchen pg den Procentgehalt der Lösung bedeutet :

Chlornatrium :

$k = 0{\cdot}99608 - 0{\cdot}01079\ pg + 0{\cdot}000187\ pg^2$;

$\lambda_0 = 32{\cdot}1 - 1{\cdot}837\ pg + 0{\cdot}0687\ pg^2$ bis $pg = 11{\cdot}2$,

$\lambda_0 = 28{\cdot}62 - 0{\cdot}8475\ pg + 0{\cdot}00791\ pg^2$, von $pg = 11{\cdot}2$ bis $pg = 32{\cdot}04$,

$\lambda_{50} = 6{\cdot}41 - 0{\cdot}07\ pg$, von $pg = 3{\cdot}09$ bis $pg = 26{\cdot}03$.

(1) Jahresber. f. 1851, 55. — (2) Vgl. Berthelot, Jahresber. f. 1865, 47.

Natriumnitrat :

$k = 1\cdot0015 - 0\cdot01066\,pg + 0\cdot000161\,pg^2$, von $pg = 3\cdot08$ bis $pg = 19\cdot19$,

$k = 0\cdot9410 - 0\cdot004\,pg$, von $pg = 25\cdot03$ bis $pg = 40\cdot06$,

$k = 0\cdot8703 - 0\cdot002233\,pg$, von $pg = 40\cdot06$ bis $pg = 70\cdot09$;

$\lambda_0 = 64\cdot4 - 0\cdot728\,pg$, von $pg = 3\cdot03$ bis $pg = 23\cdot6$,

$\lambda_0 = 58\cdot1 - 0\cdot5221\,pg + 0\cdot002644\,pg$, von $pg = 23\cdot6$ bis $pg = 70\cdot0$,

$\lambda_{50} = 51\cdot1 - 0\cdot3037\,pg$, von $pg = 3\cdot03$ bis $pg = 31\cdot3$,

$\lambda_{50} = 45\cdot1 - 0\cdot123\,pg$, von $pg = 31\cdot3$ bis $pg = 70$.

Chlorkalium :

$k = 0\cdot9965 - 0\cdot011491\,pg + 0\cdot0001086\,pg^2$, von $pg = 3\cdot04$ bis $pg = 29\cdot4$;

$\lambda_0 = 69\cdot48 - 0\cdot75\,pg$, von $pg = 3\cdot04$ bis $pg = 9\cdot6$,

$\lambda_0 = 65\cdot54 - 0\cdot34\,pg$, von $pg = 9\cdot6$ bis $pg = 29\cdot4$,

$\lambda_{50} = 45\cdot3 - 0\cdot1\,pg$, von $pg = 3\cdot0$ bis $pg = 29\cdot4$.

Kaliumnitrat :

$k = 0\cdot9979 - 0\cdot01039\,pg + 0\cdot000143\,pg^2$, von $pg = 3\cdot05$ bis $pg = 19\cdot80$;

$\lambda_0 = 95\cdot9 - 2\cdot123\,pg$, von $pg = 3\cdot05$ bis $pg = 5\cdot6$,

$\lambda_0 = 85\cdot64 - 0\cdot161\,pg - 0\cdot0246\,pg^2$, von $pg = 5\cdot62$ bis $pg = 19\cdot8$,

$\lambda_{50} = 73\cdot66 - 0\cdot42\,pg$, von $pg = 3\cdot0$ bis $pg = 19\cdot8$.

Chlorammonium :

$k = 0\cdot9962 - 0\cdot01114\,pg - 0\cdot000132\,pg^2$, von $pg = 3\cdot03$ bis $pg = 25\cdot00$;

$\lambda_0 = 85\cdot66 - 0\cdot357\,pg - 0\cdot0192\,pg^2$, von $pg = 3\cdot0303$ bis $pg = 9\cdot98$,

$\lambda_0 = 78\cdot26 + 0\cdot387\,pg - 0\cdot0287\,pg^2$, von $pg = 9\cdot98$ bis $pg = 25\cdot0$,

$\lambda_{50} = 55\cdot1 + 0\cdot1\,pg$, von $pg = 3\cdot03$ bis $pg = 25$.

Ammoniumnitrat :

$k = 0\cdot9835 - 0\cdot00618\,pg$, von $pg = 3\cdot04$ bis $pg = 20\cdot0$,

$k = 0\cdot7925 + 0\cdot008555\,pg - 0\cdot0002575\,pg^2$, von $pg = 20\cdot0$ bis $pg = 40\cdot0$;

$\lambda_0 = 92\cdot25 - 1\cdot737\,pg + 0\cdot04025\,pg^2$, von $pg = 3\cdot04$ bis $pg = 20\cdot0$,

$\lambda_0 = 89\cdot1 - 0\cdot985\,pg + 0\cdot0105\,pg^2$, von $pg = 20\cdot0$ bis $pg = 40\cdot0$.

Die Zahlenwerthe für die specifischen Wärmen des Ammoniumnitrats und auch des Chlorammoniums sind nicht so sicher wie die übrigen.

Die Formeln für die bei 50° verbrauchten Lösungswärmen stellen die wahren Werthe nur insoweit dar, als die Abweichungen von ihnen durch Beobachtungsfehler erklärt werden können.

J. Thomsen (1) bespricht den sehr bedeutenden *Einfluſs der Temperatur auf die Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen auf nassem Weg*, wonach alle Ergebnisse thermochemischer Bestimmungen auf nassem Weg nur für die besondere Versuchstemperatur Gültigkeit haben, als welche Thomsen für gewöhnlich + 18° C. wählte. Für die Berechnung der Wärmentwickelung für eine andere Temperatur ist die Kenntniſs der spec. Wärmen der reagirenden und der resultirenden Flüssigkeiten nothwendig. In nachstehender Tabelle ist die aus directen Neutralisationsversuchen bei verschiedenen Temperaturen erhaltene Aenderung φ der *Neutralisationswärme* für jeden Grad, um welchen die Temperatur der aufeinander einwirkenden Flüssigkeiten steigt, zusammengestellt mit der aus den specifischen Wärmen berechneten. Nimmt man an, daſs die Aenderung der Neutralisationswärme mit der Aenderung der Temperatur proportional sei, was zwischen nicht sehr weit von einander liegenden Temperaturen wohl ohne namhaften Fehler geschehen kann, so erhält man die Neutralisationswärme bei der Temperatur t aus der Neutralisationswärme bei 0° durch die Formel $R_t = R_0 + \varphi t$:

Zusammensetzung der entstehenden Lösung	φ bestimmt durch Neutralisation	φ bestimmt aus den sp. Wärmen	Neutralisationswärme bei t°
$Na_2SO_4 + 401\,H_2O$	— 27 cal	— 29 cal	(32306—27 t) cal
$(NH_4)_2SO_4 + 401\,H_2O$	69	65	(27790+69 t)
$NaCl + 201\,H_2O$	— 43	— 45	(14683—43 t)
$NH_4Cl + 201\,H_2O$	2·6	— 3	(12515+2·6 t).

Die von Favre (2) bei der *Doppelzersetzung des Chlorbaryums mit Sulfaten* auf nassem Wege bei niederer Temperatur beobachtete gröſsere Wärmeentwickelung als bei höherer findet Thomsen in hinlänglicher Uebereinstimmung mit den aus Seinen Untersuchungen über die spec. Wärme der Lösungen berechneten Werthen. Auch die Wärmeentwickelung L bei der *Lösung eines Körpers in Wasser* muſs demselben Ein-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1330 bis 1345. — (2) Dieser Jahresber. S. 95.

flufs der Temperatur unterworfen sein. Es ist annähernd $\varphi = \frac{L_T - L_t}{T - t} = 18n + q - q_c$, worin n die Anzahl Wassermoleküle für jedes Molekül des fraglichen Körpers, q das calorimetrische Aequivalent eines Moleküls des Körpers und q_c das calorimetrische Aequivalent der Lösung bezeichnet. Es kann demnach die Wärmeentwickelung bei höherer Temperatur gröfser oder geringer als bei niederer sein, je nachdem $(18n + q) >$ oder $< q_c$. In dieser Hinsicht erläutert Thomsen an einigen Beispielen die mit der Temperatur sich ändernde Wärmeentwickelung bei der Lösung von wasserfreien Salzen, von krystallisirten Salzhydraten von verschiedenem Wassergehalt, von Flüssigkeiten wie Schwefelsäure und Gasen wie Chlorwasserstoff oder Ammoniak und bei der Mischung von Alkohol und Wasser. — Bei dieser Gelegenheit hatte J. Thomsen (1) für die *Wärmeentwickelung* R *bei der Mischung zweier Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen* T und t die Gleichung aufgestellt $R_T - R_t = (T - t)(q_a + q_b - q_c)$, worin q_a und q_b die Wärmecapacität der Bestandtheile der Mischung und q_c die Wärmecapacität des Mischproducts für eine Temperaturerhöhung um 1° bezeichnen. — L. Pfaundler (2) nahm mit Beziehung auf eine frühere (3) Abhandlung die Priorität in Anspruch für diese Formel, soweit dieselbe nicht schon, wie Thomsen selbst bemerke, in der allgemeinen Wärmetheorie enthalten sei. — Alex. Naumann (4) weist aber darauf hin, dafs diese Formel schon 1865 von Berthelot (5) eingehend entwickelt worden ist, und zwar indem die allgemein gültige Gleichung $Q_T = Q_t + U - V$ für besondere Fälle, wie solche Thomsen und Pfaundler im Auge haben, umgestaltet wurde in $Q_T = Q_t + (T - t)(\Sigma c - \Sigma c_1)$, worin Σc_1 die Wärmecapacität der unverbundenen Körper und Σc die Wärmecapacität der verbundenen Körper für eine Temperaturerhöhung um 1° bezeichnet.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1335. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1537. — (3) Jahresber. f. 1870, 136, (2). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 75. — (5) Jahresber. f. 1865, 47.

J. Thomsen (1) hat die *Wärmeentwickelung beim Lösen in Wasser* bestimmt. In der nachfolgenden Zusammenstellung sind die Werthe für das Molekül berechnet, d. h. für dasjenige Gewicht, welches der beigefügten Formel entspricht. Die zur Lösung des fraglichen festen Körpers benutzte Wassermenge ist nach der Anzahl der Moleküle Wasser angegeben, welche für jedes Molekül der Substanz in der resultirenden Lösung zugegen ist. Sämmtliche Resultate beziehen sich auf eine Temperatur von etwa 18° C.

1. Krystallisirte Chlor-, Brom- und Jodverbindungen:

Gelöster fester Körper		Anzahl der Wassermoleküle	Wärmeentwickelung für 1 Molekül d. gelösten Stoffs
Chlornatrium	$NaCl$	200	— 1180 cal
Chlorkalium	KCl	200	— 4440
		100	— 4410
Chlorammonium	$AmCl$	200	— 3880
Chlorbaryum	$BaCl_2 + 2\,H_2O$	400	— 4930
Bromnatrium	$NaBr$	200	— 150
Bromkalium	KBr	200	— 5080
Bromammonium	$AmBr$	200	— 4380
Jodnatrium	NaJ	200	+ 1220
Jodkalium	KJ	200	— 5110
Jodammonium	AmJ	200	— 3550
Goldchlorid, kryst.	$Au_2Cl_6H_2Cl_2 + 7{\cdot}3\,H_2O$ *)	900	—11700
Kalium-Zinnchlorid	$K_2Cl_2 \cdot SnCl_4$	800	— 3380

*) Zufolge Analyse.

2. Flüssige Chlorverbindungen und Brom:

Zinnchlorid	$SnCl_4$	300	+29920 cal
Titanchlorid	$TiCl_4$	1600	+57870
Siliciumchlorid	$SiCl_4$	3000	+69260
Phosphorchlorür	PCl_3	1000	+65140
Brom	Br_2	600	+ 1080

3. Salpetersaure Salze:

Salpeters. Natron	$NaNO_3$	200	— 5060 cal
„ Kali	KNO_3	200	— 8520
„ Ammonium	$AmNO_3$	200	— 6320
		100	— 6160

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 710 bis 717.

Gelöster fester Körper		Anzahl der Wasser-moleküle	Wärmeentwickelung für 1 Molekül d. gelösten Stoffs
Salpeters. Silberoxyd	$AgNO_3$	200	— 5440 cal
„ Baryt	BaN_2O_6	400	— 9400
„ Strontian	SrN_2O_6	400	— 4620
„ Bleioxyd	PbN_2O_6	400	— 7600

4. Schwefelsaure Salze :

Schwefels. Natron	$Na_2SO_4+10H_2O$	600	—18810 cal
		400	—18760
		200	—18550
		100	—18130
		50	—17460
„ Natron	Na_2SO_4	400	— 60
„ Kali	K_2SO_4	400	— 6380
„ Ammoniak	Am_2SO_4	400	— 2370
		200	— 2380
„ Thalliumoxyd	Tl_2SO_4	900	— 8600
„ Baryt	$BaSO_4$	—	— 5580 (1)
„ Strontian	$SrSO_4$	—	0
„ Magnesia	$MgSO_4+7H_2O$	400	— 3910
„ Zinkoxyd	$ZnSO_4+7H_2O$	400	— 4240
„ Eisenoxydul	$FeSO_4+7H_2O$	400	— 4510
„ Manganoxydul	$MnSO_4+5H_2O$	400	+ 40
	$MnSO_4+4H_2O$	400	+ 1770
„ Kupferoxyd	$CuSO_4+5H_2O$	400	— 2750
	$CuSO_4+H_2O$	400	+ 8720
„ Nickeloxyd	$NiSO_4+7H_2O$	800	— 4250
„ Kobaltoxyd	$CoSO_4+7H_2O$	800	— 3570
„ Cadmiumoxyd	$CdSO_4+\frac{8}{3}H_2O$	400	+ 2540
„ Yttererde	$YSO_4+\frac{8}{3}H_2O$	400	+ 3560
„ Lanthanoxyd	$LaSO_4+3H_2O$	400	+ 1500 *)
„ Beryllerde	$BeSO_4+4H_2O$	400	+ 1100
„ Thonerde-Kali	$K_2SO_4+Al_2S_3O_{12}+24H_2O$	2400	—20240
„ Chromoxyd-Kali	$K_2SO_4+Cr_2S_3O_{12}+24H_2O$	1600	—22300

*) Annähernd.

5. Essigsaure Salze :

Essigs. Natron	$NaC_2H_3O_2+3H_2O$	400	— 4810 cal
„ Baryt	$Ba(C_2H_3O_2)_2+3H_2O$	800	— 1070
„ Bleioxyd	$Pb(C_2H_3O_2)_2+3H_2O$	800	— 6140
„ Kupferoxyd	$Cu(C_2H_3O_2)_2+H_2O$	400	+ 160
„ Erbiumoxyd	$Er(C_2H_3O_2)_3+\frac{8}{3}H_2O$	1000	+ 450

*) Annähernd.

(1) Vgl. Pogg. Ann. 142, 388.

6. Kalisalze:

Gelöster fester Körper		Anzahl der Wassermoleküle	Wärmeentwickelung für 1 Molekül d. gelösten Stoffs
Chlorkalium	KCl	200	— 4440 cal
Bromkalium	KBr	200	— 5080
Jodkalium	KJ	200	— 5110
Chlors. Kali	$KClO_3$	400	—10040
Salpeters. Kali	KNO_3	200	— 8520
Unterschwefels. Kali	$K_2S_2O_6$	500	—12990
Schwefels. Kali	K_2SO_4	400	— 6880
Chroms. Kali	$K_2Cr_2O_7$	800	—17030
Uebermangans. Kali	$K_2Mn_2O_8$	1200	—19180
Oxals. Kali	$K_2C_2O_4+H_2O$	800	— 7410

7. Natronsalze:

Chlornatrium	NaCl	200	— 1180 cal
Bromnatrium	NaBr	200	— 150
Jodnatrium	NaJ	200	+ 1220
Salpeters. Natron	$NaNO_3$	200	— 5060
Schwefels. „	$Na_2SO_4+10\,H_2O$	400	—18760
	Na_2SO_4	400	— 60
Unterschwefligs. Natron	$Na_2S_2O_3+5\,H_2O$	400	—11370
Kohlens. Natron	$Na_2C_2O_3+10\,H_2O$	800	—16490
Phosphors. „	$Na_2HPO_4+12\,H_2O$	800	—22920
„ Ammon.-Natron	$NaAmHPO_4+4\,H_2O$	800	—10750
Pyrophosphors. Natron	$Na_4P_2O_7+10\,H_2O$	1600	—12060
Bors. Natron	$NaB_4O_7+10\,H_2O$	2500	—25860
Essigs. „	$NaC_2H_3O_2+3\,H_2O$	400	— 4810

8. Barytsalze:

Chlorbaryum	$BaCl_2+2\,H_2O$	400	— 4930 cal
Salpeters. Baryt	BaN_2O_6	400	— 9400
Chlors. Baryt	$BaCl_2O_6+H_2O$	600	—11240
Unterschwefels. Baryt	$BaS_2O_6+2\,H_2O$	400	— 6930
Aetherschwefels. „	$Ba(C_2H_5.SO_4)_2+2\,H_2O$	800	— 4970
Essigs. Baryt	$Ba(C_2H_3O_2)_2+3\,H_2O$	800	— 1070
Unterphosphorigs. Baryt	$Ba(PH_2O_2)_2+H_2O$	800	+ 290

9. Krystallisirte Säuren:

Selenige Säure	SeO_2	400	— 920 col
Jodsäure	JO_3H	200	— 2170
Ueberjodsäure	JO_6H_5	240	— 1380
Phosphorige Säure	PO_3H_3	400	0 *)
Borsäure	$B_2O_3+3\,H_2O$	800	—10780

*) Annähernd.

Gelöster fester Körper		Anzahl der Wassermoleküle	Wärmeentwickelung für 1 Molekül d. gelösten Stoffs
Oxalsäure	$C_2H_2O_4+2H_2O$	500	— 8560 cal
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	400	— 6680
Weinsäure	$C_4H_6O_6$	400	— 3600
Citronensäure	$C_6H_8O_7+H_2O$	400	— 6430

10. Flüssige Säure:

Schweflige Säure (condens.)	SO_2	300	+ 1500 cal
Schwefelsäure, Anhydrid	SO_3	1600	+39170
„ 1. Hydrat	$\frac{1}{2}(S_2O_7H_2)$	1600	+26900
„ 2. „	SO_4H_2	1600	+17850
„ 3. „	$SO_4H_2+H_2O$	1600	+11580
„ mit 100 H_2O	$SO_4H_2+99H_2O$	1600	+ 1000
Salpetersäurehydrat	NO_3H	20	+ 7510
		320	+ 7580
Wasserh. Salpetersäure	NO_3H+H_2O	320	+ 4280
	NO_3H+2H_2O	320	+ 2740
	NO_3H+3H_2O	320	+ 1830
Chlorwasserstoffsäure	$ClH.H_2O$	100	+11680 *)
	$ClH.3H_2O$	100	+ 3820
	$ClH.50H_2O$	100	+ 115
Essigsäurehydrat	$C_2H_4O_2$	100	+ 150

*) hypoth.

11. Gasförmige Körper:

Chlor	Cl_2	1000	+ 4870 cal
Schwefelwasserstoff	H_2S	900	+ 4750
Kohlensäure	CO_2	1500	+ 5880
Schweflige Säure	SO_2	250	+ 7690
Untersalpetersäure	NO_2	300	+ 7750
Ammoniak	H_3N	200	+ 8435
Chlorwasserstoff	HCl	300	+17310
Bromwasserstoff	HBr	400	+19940
Jodwasserstoff	HJ	500	+19210

Die Mehrzahl der Salze, sowohl wasserfreie als wasserhaltige, lösen sich in Wasser unter *Absorption* von Wärme; doch giebt es ziemlich viele Salze, die selbst mit ihrem gröfsten Wassergehalt sich unter *Wärmeentbindung* in Wasser lösen. Es ist dieses z. B. der Fall mit den schwefelsauren Salzen des Manganoxyduls, des Cadmiumoxyds, der Yttererde, des Lanthanoxyds und der Beryllerde, wie auch mit den essigsauren Salzen des Kupferoxyds und des Erbiumoxyds, und mit dem unterphosphorigsauren Baryt[...]

Bezüglich der *Gröfse der Wärmeabsorption* bei der Lösung zeigte sich oft eine Uebereinstimmung zwischen Salzen von gleicher Formel; es geben z. B. die 7 Mol. Wasser enthaltenden schwefelsauren Salze der Magnesia, des Zinkoxyds, Eisenoxyduls und Nickeloxyds annähernd denselben Werth. Man trifft aber auch ganz divergirende Beispiele; es zeigt z. B. der salpetersaure Baryt eine bedeutend gröfsere Wärmeabsorption als das entsprechende Bleisalz, während die essigsauren Salze dieser Basen das umgekehrte Verhalten zeigen.

Für die salpetersauren und schwefelsauren Salze der Alkalien trifft man für gleiche Aequivalente fast dieselbe Differenz zwischen der latenten Wärme; es ist nämlich

R =	K	Na	Am
$R_2N_2O_6$	— 17040	— 10120	— 12640
R_2SO_4	— 6380	— 60	— 2370
Differenz	— 10660	— 10060	— 10270.

Auch zwischen den salpetersauren Salzen und Chlorverbindungen des Kaliums und Natriums findet man annähernd dieselbe Differenz, aber bei den Ammoniakverbindungen ist die Differenz eine ganz andere, nämlich

R =	K	Na	Am
RNO_3	— 8520	— 5060	— 6320
RCl	— 4440	— 1180	— 3838
Differenz	— 4080	— 3880	— 2440.

Auch ist zwischen der latenten Wärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen von Kalium, Natrium und Ammonium durchaus keine Uebereinstimmung.

Unter den Salzen zeigen *die Kaliumsalze die gröfste latente Wärme* für gleiche Aequivalente; die latente Wärme der Natriumsalze ist aber bedeutend geringer, wenn die Verbindung einen grofsen Wassergehalt hat.

Die untersuchten *krystallisirten Säuren* lösen sich alle unter Wärmeabsorption; selbst beim Auflösen des Anhydrids der selenigen Säure findet Wärmeabsorption statt. Bei einigen, wie der Borsäure und den organischen Säuren, ist die Wärmeabsorption sehr bedeutend. Dagegen zeigen alle untersuchten *flüssigen Säuren*

beim Auflösen in Wasser eine Wärmeentbindung, die für die Schwefelsäure sehr bedeutend, für die Essigsäure aber nur sehr gering ist.

Die latente Lösungswärme der Salze steigt mit der Wassermenge, so dafs demnach wässerige Lösungen von Salzen, die sich unter Wärmeabsorption in Wasser lösen, auch durch Verdünnung mit Wasser Wärme absorbiren. Aus den oben mitgetheilten Zahlen geht hervor, dafs eine Lösung von *schwefelsaurem Natron,* die 50 Moleküle Wasser enthält, bei der Verdünnung mit 50, 150, 350 und 550 Molekülen Wasser folgende Wärmemengen absorbirt.

a	$(Na_2SO_4 . 50\,H_2O,\ a\,H_2O)$
50	— 670 cal
150	— 1090
350	— 1300
550	— 1350

Hier nähert sich demnach die Wärmeabsorption bei der Verdünnung der Lösung einem Maximum, welches deutlicher aus den Zahlen hervorgeht, welche der Wärmeabsorption entsprechen, die solche Lösungen zeigen, wenn sie mit einer der in ihr enthaltenen gleich grofsen Wassermenge verdünnt werden, nämlich

a	$(Na_2SO_4 . a\,H_2O,\ a\,H_2O)$
50	— 670 cal
100	— 420
200	— 210
400	— 60

Ein etwas anderes Verhalten zeigt die ebenfalls von Thomsen untersuchte Wärmeabsorption, welche bei der Verdünnung einer Lösung von *kieselsaurem Natron* mit Wasser entsteht. Die Versuche gaben folgende Resultate:

a	$(Na_2O,\ 3\,SiO_2,\ a\,H_2O,\ a\,H_2O)$
37·5	— 880 cal
75	— 920
150	— 940
300	— 1170
600	— 1340

Während für das schwefelsaure Natron die Wärmeabsorption bei der Verdünnung der Lösung mit einer ihr entsprechenden Wassermenge mit der steigenden Wassermenge geringer wird, ist das

Umgekehrte der Fall bei dem kieselsauren Natron, so dafs eine Lösung, die 300 Mol. Wasser enthält, bei der Verdünnung mit anderen 300 Mol. eine Wärmeabsorption zeigt, die das anderthalbfache derjenigen ist, die eine nur $^1/_8$ derselben Wassermenge enthaltene Lösung zeigt. Die Wärmeabsorption ist bei dem kieselsauren Natron sehr bedeutend; wie es aus den Zahlen hervorgeht, wird eine solche Lösung, die für jedes Mol. Natron (Na_2O) 3 Mol. Kieselsäure und 37·5 Mol. Wasser enthält, bei der Verdünnung mit 562·5 Mol. Wasser eine Wärmeabsorption von 5270 cal zeigen. Dafs diese Wärmeabsorption als Resultat einer *partiellen Zersetzung des Salzes durch die Wirkung des Wassers* zu betrachten ist, hat Thomsen (1) schon vor mehreren Jahren besprochen.

In der latenten Wärme mehrerer wasserhaltigen Salze läfst sich die latente Wärme des Wassers d. h. des Eises erkennen. Wenn ein Salz, das mit verschiedenen Wassermengen auftreten kann, in Wasser gelöst wird, dann wird die Wärmeentwickelung, absolut gerechnet, desto geringer, je gröfser die Wassermenge des Salzes ist; so zeigt z. B. das wasserfreie schwefelsaure Natron eine Wärmeentwickelung von — 60 cal, dagegen das 10 Mol. Wasser enthaltende Salz — 18760; es zeigt das schwefelsaure Kupferoxyd mit 1 Mol. Wasser + 8720, dasjenige mit 5 Mol. Wasser dagegen —2750. Die Ursache dieses Unterschieds kann von doppelter Art sein; *erstens* kann die Affinität des Salzes zum Wasser in dem an Wasser ärmeren Salze nicht befriedigt sein, und es erfolgt deshalb eine der Affinität entsprechende Wärmeentwickelung; *zweitens* wird beim Auflösen der an Wasser reicheren Salze eine gröfsere Wärmemenge gebunden, weil eine gröfsere Wassermenge aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht. Ist die Affinität zum Wasser sehr gering, dann ist das Phänomen fast nur von der letzten Ursache abhängig. Die latente Wärme des Eises ist bei 0° — 1442 cal, wird aber die Lösung des Salzes bei etwa 20° vollzogen, dann addirt sich hinzu das 20fache der Differenz der Molekularwärme des Wassers und Eises oder etwa — 180 cal, so dafs die Lösungswärme für 1 Mol. Wasser (Eis) bei 20° etwa — 1620 cal beträgt.

(1) Jahresber. f. 1870, 125.

Das schwefelsaure Manganoxydul krystallisirt bekanntlich mit 4 und 5 Mol. Wasser; die Affinität des 5. Moleküls ist sehr gering; die Differenz der Lösungswärme beträgt nach obigen Zahlen

40 — 1770 = — 1730 cal.

Für das phosphorsaure Natron und das phosphorsaure Natron-Ammoniak haben wir folgende Lösungswärmen:

für ($NaNaHPO_4$ + 12 H_2O) = — 22920 cal.
für ($NaAmHPO_4$ + 4 H_2O) = — 10750
Differenz für (Na — Am + 8 H_2O) = — 12170

Nun ist die Differenz (Na — Am) für die salpetersauren Salze + 1260, für die schwefelsauren Salze $^1/_2$ 2310 = 1155, im Mittel + 1208, und es wird demnach die latente Wärme für 8 Mol. Wasser

für (8 H_2O) = — 12170 — 1208 = — 13378 cal,

oder für 1 Mol. Wasser

für (H_2O) = — 1672 cal.

Eine ähnliche Gröfse ist unverkennbar in der Lösungswärme des 10 Mol. Wasser enthaltenden kohlensauren Natrons, denn

— 16490 = — 1649 . 10.

Auch in dem schwefelsauren Natron zeigt sich eine etwas ähnliche Differenz zwischen dem wasserfreien und wasserhaltigen Salze

— 18700 = — 1870 . 10.

J. Thomsen (1) *hat die Wärmeentwickelung beim Mischen von Salpetersäure mit Wasser* bestimmt. Nachfolgende Zusammenstellung enthält die Werthe aus beiden Versuchsreihen (2):

a	(NO_3H . aH_2O, (100-a)H_2O)	a	(NO_3H . aH_2O, aH_2O)
0·175	6650 cal.	0·3125	1014 cal.
0·5	5458	0·625	1898
1·0	4174	1·25	1556
1·5	3292	2·5	1878
2·5	2146		
3·0	1720		
5·0	758		

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 697. — (2) Hinsichtlich der Anstellung der Versuche und der damit zusammenhängenden Bedeutung der Zeichen siehe Jahresber. f. 1870, 127.

Thomsen hebt hieraus folgende Ergebnisse hervor : Wenn eine wasserhaltige Salpetersäure, $NO_3H + aH_2O$, mit derselben Wassermenge, welche sie schon enthält, aH_2O, verdünnt wird, dann wächst die Wärmetönung anfangs mit a, bis diese für a = 1·234 (siehe unten) ein Maximum erreicht, und beträgt dann 1556 cal. Wird aber die Säure schwächer, d. h. wird a > 1·234, dann nimmt die Wärmeentwickelung ab, so dafs die Wärmetönung gar *negativ* wird, wenn die Säure 20 Mol. Wasser enthält. Die Wärmeabsorption bei der Mischung der Säure mit Wasser findet noch statt, wenn die Säure 40 Mol. Wasser enthält, und erst bei stärkerer Verdünnung tritt wieder eine Wärmeentwickelung hervor. Das Minimum der Wärmeentwickelung bei der Verdünnung einer wasserhaltigen Salpetersäure oder Schwefelsäure mit einer dem Wassergehalt gleichen Wassermenge zeigt sich für denjenigen Verdünnungsgrad der Säure, wo die Molekularwärme (das calorimetrische Aequivalent) der Säure gleich derjenigen des in der Säure enthaltenen Wassers ist. Letzterer Satz findet auf die Wärmeentwickelung der Chlorwasserstoffsäure keine Anwendung, weil für die Lösungen dieser Säure das calorimetrische Aequivalent stets geringer ist als dem Wassergehalt entspricht.

Berthelot (1) stellt in einem Aufsatz über die *Statik der Salzlösungen*, unter Berufung auf Seine früheren thermochemischen Untersuchungen, folgenden allgemeinen Satz auf : *Dasjenige Salz, dessen Bildung die meiste Wärme entbindet, entsteht in Lösungen jedesmal, wenn die Salze, auf deren Kosten es sich bilden kann, sich in der Flüssigkeit im Zustande theilweiser Zersetzung befinden. Dabei entspricht die durch diese Hauptbildung bedingte Summe von Reactionen nicht nothwendig der höchstmöglichen Wärmeentbindung, sondern kann sogar Wärme binden.* So z. B. zersetzt das kohlens. Kali in Lösung das schwefels. Ammoniak und verwandelt sich vollständig oder

(1) Bull. soc. chim. [2] **19**, 156; Compt. rend. **76**, 94; Chem. Centr. 1873, 194.

fast vollständig in schwefels. Kali, wobei 3200 cal gebunden werden. Es handelt sich also um eine Bestimmung der Beständigkeit der Salze bei Gegenwart von Wasser. Diese kann häufig gemessen werden durch die thermischen Aenderungen beim Lösen und Verdünnen, wie z. B. für die Salze des Ammoniaks mit schwachen Säuren, welche eine mit der Menge des vorhandenen Wassers wachsende Zersetzung zeigen (1). Die schwache und für das Thermometer nicht merkliche Zersetzung der Ammoniaksalze mit starken Säuren giebt sich zu erkennen durch die leicht-saure Reaction und durch die alkalimetrische Bestimmung der Zusammensetzung des Destillats. Sind z. B. nur einige Zehntausendstel zersetzt, so wird durch Zusatz des Alkalicarbonats das Gleichgewicht gestört bis zur fast vollständigen Umsetzung in Kaliumsulfat und Ammoniumcarbonat, weil die freie Schwefelsäure bei seiner Gegenwart nicht bestehen kann, indem die Bildung des Kaliumsulfats mehr Wärme entbindet als diejenige des Carbonats. Auch wird das Carbonat vollständig zersetzt durch eine äquivalente Menge selbst verdünnter freier Schwefelsäure, wie die thermischen Erscheinungen beweisen (2). In ähnlicher Weise erklärt sich die Doppelzersetzung der Metallsalze. So z. B. tritt in Folge der theilweisen Zersetzung des gelösten schwefels. oder salpeters. Eisenoxyds durch Zusatz von Natriumacetat nach den thermischen Beobachtungen eine fast vollständige Umsetzung ein (3). Es entsteht immer dasjenige von allen möglichen Salzen, dessen Bildung die meiste Wärme entbindet. Dieselbe Regel bestimmt auch die Einwirkung der Säuren auf die gelösten Salze (4). Ist dasjenige Salz, welches die meiste Wärme entwickelt, bei Gegenwart von Wasser beständig, so ist seine Bildung vollständig; erleidet es dagegen unter dem Einflufs des Wassers eine theilweise Zersetzung, so ist seine Bildung begrenzt entsprechend dem Grade seiner Beständigkeit. In der besprochenen allgemein

(1) **Berthelot**, Jahresber. f. 1871, 91, 96. — (2) **Berthelot**, Jahresber. f. 1872, 91. — (3) **Berthelot**, Jahresber. f. 1872, 84. — (4) **Berthelot**, Jahresber. f. 1872, 90.

gültig auf die Salzlösungen passenden Regel findet Berthelot eine Bewahrheitung des von Ihm (1) früher ausgesprochenen thermochemischen Grundsatzes, wonach jede ohne äufsere Einwirkung vor sich gehende chemische Veränderung die Erzeugung desjenigen oder derjenigen Körper erstrebt, welche am meisten Wärme entbinden.

Berthelot (2) hat eine Arbeit über *Verbindungswärmen bezogen auf den festen Zustand* veröffentlicht. Derselbe ist der Ansicht, dafs die Wärmeentwickelungen bei der Einwirkung der gelösten Säuren und Basen nicht genügende Rechenschaft über die in Lösungen sich vollziehenden Doppelzersetzungen geben, welche nur vorausgesehen werden könnten durch Berechnung der Wärmewirkung zwischen den von Wasser getrennten Körpern in Verbindung mit der Untersuchung des besonderen Einflusses des Lösungsmittels auf jeden derselben. Er hat daher die Wärmeentwickelungen auf den festen und krystallisirten Zustand bezogen, für welchen die berechneten Wärmewerthe sich nur wenig mit der Temperatur ändern in Folge der geringen Aenderung der specifischen Wärme. Für die betreffenden Berechnungen bedarf man aufser der Kenntnifs der Wärmeentwickelung zwischen den gelösten Körpern diejenige der *Lösungswärmen*, welche Berthelot für die nachverzeichneten Körper bestimmt hat (3).

Lösungswärme der Salze.

1 Th. Salz in 50 bis 100 Th. Wasser. Alle Salze und Hydrate derselben sind analysirt worden.

I. *Einbasische Salze.*

Formiate		Acetate		Benzoate, Pikrate u. s. w.	
$C_2H_2O_2$ kryst.	—2·35	$C_2H_4O_2$ kryst.	—2·13	$C_7H_6O_2$ ungefähr	— 6·5
CH_2O_2 flüssig	0·08	$C_2H_4O_2$ flüs., geg. 23°	0·24	$C_5H_{10}O_2$(Pivals.) fest	0·34
		$C_2H_4O_2$ „ „ 7°	0·40	$C_6H_2(NO_2)_3O$	— 7·10

(1) In der im Jahresber. f. 1869, 131, (1) angeführten Abhandlung S. 103. — (2) Compt. rend. **77**, 24 bis 32; Chem. Centr. 1873, 603. — (3) Die hier zu Grunde liegende Wärmeeinheit ist 1000 mal so grofs als die gewöhnliche; vgl. Jahresber. f. 1871, 37, (2).

Formiate		Acetate		Benzoate, Pikrate u. s. w.	
$CHKO_2$ trocken	−0·93	$C_2H_3KO_2$ trocken	3·27	$C_7H_5KO_2$	− 1·48
		$C_2H_3KO_2$ geschm.	3·21	$C_7H_5NaO_2$	0·78
$CHNaO_2$ trocken	−0·52	$C_2H_3NaO_2$ trocken	4·08	$C_7H_5NH_4O_2$	− 2·69
$CHNH_4O_2$	−2·94	$C_2H_3NaO_2$ geschm.	4·23		
		$C_2H_3NaO_2 + 3H_2O$	4·58	$C_5H_9KO_2$ (Pivalat)	7·35[1]
$CHCa_{1/2}O_2$	0·33	$C_2H_3Ca_{1/2}O_2$	3·51		
		$C_2H_3Ca_{1/2}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$	2·68	$C_6H_2K(NO_2)_3O$	−10·0
$CHSr_{1/2}O_2$	0·31	$C_2H_3Sr_{1/2}O_2$	2·78	$C_6H_2Na(NO_2)_3O$	− 6·44
$CHSr_{1/2}O_2 + H_2O$	−2·73	$C_2H_3Sr_{1/2}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$	2·68	$C_6H_2NH_4(NO_2)_3O$	− 8·7
$CHBa_{1/2}O_2$	−1·22	$C_2H_3Ba_{1/2}O_2$	2·62		
		$C_2H_3Ba_{1/2}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$	−0·41	MnO_4K sehr rein	−10·30
		$C_2H_3Mn_{1/2}O_2$	6·12		
		$C_2H_3Mn_{1/2}O_2 + 2H_2O$	0·79	$NO_2Ba_{1/2}$	− 2·48
$CHZn_{1/2}O_2$	1·99	$C_2H_3Zn_{1/2}O_2$	4·91	$NO_2Ba_{1/2} + \frac{1}{2}H_2O$	− 4·30
		$C_2H_3Zn_{1/2}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$	3·18		
$CHZn_{1/2}O_2 + H_2O$	−1·20	$C_2H_3Zn_{1/2}O_2 + H_2O$	2·12	CyKO	− 5·17
$CHCu_{1/2}O_2$	0·26	$C_2H_3Cu_{1/2}O_2$	1·21	CyKS ungefähr	− 5·70
$CHCu_{1/2}O_2 + 2H_2O$	−3·92	$C_2H_3Cu_{1/2}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$	0·40		
$CHPb_{1/2}O_2$	−3·45	$C_2H_3Pb_{1/2}O_2$	0·70		
		$C_2H_3Pb_{1/2}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$	−2·77		
		$C_2H_3AgO_2$	−4·30		

Nitrate		Chloride		Bromide, Jodide, Cyanide u. s. w.	
NO_3K	−8·29	KCl	−4·19	KBr	− 5·45
NO_3Na	−4·66	NaCl	−1·08	NaBr	− 0·29
NO_3NH_4	−6·20	NH_4Cl	−4·00	$NaBr + 2H_2O$	− 4·45
$NO_3Ca_{1/2}$	+1·6(?)			KJ	− 5·32
$NO_3Ca_{1/2} + 2H_2O$	−3·81			NaJ	+ 1·30
$NO_3Sr_{1/2}$	−2·54	$Sr_{1/2}Cl$	5·48	$NaJ + 2H_2O$	− 3·98
$NO_3Sr_{1/2} + \frac{1}{2}H_2O$	−6·48	$Sr_{1/2}Cl + 3H_2O$	−3·65	KCy	− 2·86
$NO_3Ba_{1/2}$	−4·64	$Ba_{1/2}Cl$	0·82	NH_4Cy	− 4·36
		$Ba_{1/2}Cl + H_2O$	−2·61	$Hg_{1/2}Cy$	− 1·50
$NO_3Pb_{1/2}$	−4·11	$Pb_{1/2}Cl$	−2·0		
NO_3Ag	−5·73	$Hg_{1/2}Cl$	−1·52	NH_3, H_2S rein	− 3·25
		$Sn_{1/2}Cl + H_2O$	−2·58		

[1]) $C_5H_{10}O_2$ (Pivals., 1 Aeq. in 6 l) + $KO_{1/2}$ (1 Aeq. in 2 l) . . . 13·59. Ein Ueberschufs von Säure oder Alkali ändert nicht diese Zahl, welche derjenigen für die Essigsäure sehr nahe kommt.

II. *Zweibasische Salze.*

Sulfate		Oxalate		Tartrate	
SO_3	37·30				
SH_2O_4 kryst.	16·06	$C_2H_2O_4$	− 2·29	$C_4H_6O_6$	− 3·45
SH_2O_4 flüssig	16·92	$C_2H_2O_4 + 2H_2O$	− 8·49		
SO_4K_2	− 6·04	$C_2K_2O_4$	− 4·74	$C_4H_4K_2O_6$	− 3·56

Sulfate		Oxalate		Tartrate	
SO_4KH	— 3·23	$C_2K_2O_4 + H_2O$	— 7·73	$C_4H_4K_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$	— 5·56
SO_4Na_2	0·76[1]	$C_2Na_2O_4$	— 4·30	$C_4H_4Na_2O_6$	— 1·12
$SO_4Na_2 + 10H_2O$	—18·10	C_2HNaO_4	— 5·60	$C_4H_4Na_2O_6 + 2H_2O$	—5·88
SO_4NaH	— 0·76	$C_2HNaO_4 + H_2O$	— 9·50	$C_4H_5NaO_6$	— 5·66
$SO_4(NH_4)_2$	— 2·70	$C_2(NH_4)_2O_4$	— 7·98	$C_4H_5NaO_6 + H_2O$	— 8·54
		$C_2(NH_4)_2O_4 + H_2O$	-11·47	$C_4H_4NaKO_6$ ungef.	—1·87
Carbonate				$C_4H_4NaKO_6 + 4H_2O$	-12·34
CO_3K_2	6·54	CO_3KH	— 5·32		
$CO_3K_2 + \frac{3}{2}H_2O$	— 0·24	CO_3NaH	— 4·27		
CO_3Na_2	5·54	CO_3NH_4H	— 6·28		

[1]) Diese Zahl + 0·76 stimmt überein mit den Werthen 0·76 von Graham und 0·70 von Favre 1871 (wohl in der Jahresber. f. 1871, 138 [2] angeführten Abhandlung). Sie entfernt sich dagegen merklich von dem von Thomsen (s. S. 67) beobachteten Werth — 0·06, der auf einem reinen Beobachtungsfehler beruht, wie solcher der Ablesung des Thermometers, der chemischen Analyse oder jeder anderen Ursache entspringen kann; denn er entsteht nicht aus der unbestreitbaren Annäherung zwischen den beobachteten Zahlen und den nach irgend einer empirischen Formel, welche eine unvermeidliche Abweichung zuläfst, berechneten Zahlen. Wenn Berthelot diesen von Thomsen bei einem so einfachen Versuch der Lösung eines Salzes begangenen Irrthum hervorhebt (und Er könne deren eine grofse Zahl von demselben Gröfsenrang anführen), so will Er damit nur zeigen, dafs die Zahlenwerthe dieses Forschers nicht die absolute Genauigkeit besitzen, welche Thomsen (vgl. z. B. Jahresber. f. 1871, 99, f. 1870, 117) ihnen zuschreibt und auf welche hin Derselbe dreist die Arbeiten anderer Gelehrten verurtheile. Die bei thermochemischen Bestimmungen ins Spiel kommenden Verhältnisse seien zu verschiedenartig, als dafs man von denselben immer eine so minutiöse Genauigkeit erhoffen könne.

Von den zahlreichen Folgerungen, welche man aus diesen Zahlen ziehen kann, führt Berthelot die nachstehenden an:

Beziehungen zwischen den Lösungswärmen. Die Kalium- und die Natriumsalze der nämlichen Säure zeigen manchmal eine fast constante Differenz: — 3·1 für die Chloride; — 3·7 für die Nitrate; — 3·6 für die Pikrate; — 3·4.2 für die Sulfate. Zwischen den Natrium- und Ammoniaksalzen: 2·9 für die Chloride; 2·5 für die Nitrate; 1·7.2 für die Sulfate; 2·3 für die Pikrate. Zwischen den Formiaten von Kalium und von Natrium beträgt der Unterschied nur — 0·4; zwischen den Acetaten — 0·8; zwischen den Oxalaten — 0·2.2 u.s.w. Dagegen erheben sich die wasserfreien Acetate von Kalium, Natrium, Calcium, Baryum, Blei alle um ungefähr 4 über die entsprechenden Formiate, was eine gewisse Analogie in der Constitution der beiden Reihen anzeigt. Man könnte leicht derartige Annäherungen vervielfachen, aber die Ausnahmen treten zu stark hervor, um eine absolute Verallgemeinerung zu gestatten.

Bildung krystallisirter Hydrate. Dieselbe kann leicht aus obigen Zahlen für nachstehende Tabelle berechnet werden (1). Die Zahlen für die Hydrate von Säuren und von Basen bieten keine einfache Beziehung, sind aber viel gröfser als diejenigen für die Hydrate der Salze, welche *Krystallisationswasser* enthalten, und ebenfalls keine einfachen Beziehungen zeigen. So z. B. verliert Natriumacetat sein ganzes Krystallwasser im leeren Raum, während die Bindung eines jeden Moleküls Wasser 1·46 cal entbindet; dagegen verliert das Kupferacetat, welches neunmal weniger Wärme 0·16 cal entbindet, sein Wasser nicht im leeren Raum.

SO_3	fest	+	H_2O fest	=	SO_4H_2	fest	19·8 cal
BaO	„	+	„ „	=	BaH_2O_2	„	16·2
SrO	„	+	„ „	=	SrH_2O_2	„	15·8
CaO	„	+	„ „	=	CaH_2O_2	„	13·6

$C_2H_2O_4$	+	2 H_2O	fest	3·34	oder	für	H_2O	1·66
KHO	+	2 H_2O	„	9·68	„	„	„	4·82
BaH_2O_2	+	9 H_2O	„	11·44	„	„	„	1·28
SrH_2O_2	+	9 H_2O	„	11·84	„	„	„	1·32
$BaCl_2$	+	2 H_2O	„	4·00	„	„	„	2·00
$SrCl_2$	+	6 H_2O	„	9·68	„	„	„	1·62
NaBr	+	2 H_2O	„	1·30	„	„	„	0·64
NaJ	+	2 H_2O	„	2·42	„	„	„	1·22
SO_4Na_2	+	10 H_2O	„	4·56	„	„	„	0·46
$C_2H_3NaO_2$	+	3 H_2O	„	4·37	„	„	„	1·46
$(C_2H_3O_2)_2Ca$	+	H_2O	„	1·66	„	„	„	0·24
$(C_2H_3O_2)_2Sr$	+	½ H_2O	„	—0·42	„	„	„	—
$(C_2H_3O_2)_2Ba$	+	3 H_2O	„	1·76	„	„	„	0·58
$(CHO_2)_2Sr$	+	2 H_2O	„	3·20	„	„	„	1·60
$(C_2H_3O_2)_2Zn$	+	2 H_2O	„	4·00	„	„	„	2·36
„	+	H_2O	„	2·02	„	„	„	2·02
$(CHO_2)_2Zn$	+	2 H_2O	„	3·52	„	„	„	1·76
$(C_2H_3O_2)_2Cu$	+	H_2O	„	0·16	„	„	„	0·16
$(CHO_2)_2Cu$	+	4 H_2O	„	2·64	„	„	„	0·66
$(C_2H_3O_2)_2Pb$	+	3 H_2O	„	2·64	„	„	„	0·88.

(1) Das Wasser entwickelt beim Festwerden nach Desains + 1·43 cal.

Bildung von sauren Salzen, Doppelsalzen u. s. w.:

$SO_4K_2 + SO_3 = S_2O_7K_2$	26·0
$S_2O_7K_2 + H_2O$ fest $= 2\,SO_4KH$	8·6
$SO_4K_2 + SO_4H_2$ fest $= 2\,SO_4KH$ . . .	15·2
$SO_4Na_2 + SO_4H_2$ fest $= 2\,SO_4NaH$ . . .	16·0
$C_2Na_2O_4 + C_2H_2O_4 = 2\,C_2HNaO_4$ . . .	3·8
$C_4H_4Na_2O_6 + C_4H_6O_6 = 2\,C_4H_5NaO_6$ . .	6·6
$C_4H_4K_2O_6 + C_4H_4Na_2O_6 = 2\,C_4H_4NaKO_6$.	0·0.

Bildung von Salzen aus Säuren und Basen:

Anhydride der Säuren und Basen	$SO_3 + BaO = SO_4Ba$	102·0
	$SO_3 + SrO = SO_4Sr$	95·6
	$SO_3 + CaO = SO_4Ca$ ungefähr	84·0
	$SO_3 + PbO = SO_4Pb$	60·8
	$SO_3 + ZnO = SO_4Zn$	45·0
	$SO_3 + CuO = SO_4Cu$	42·6

Hydrate der Säuren und Basen	$SO_4H_2 + 2\,KHO = SO_4K_2 + 2\,H_2O$	fest	81·2
	$SO_4H_2 + 2\,NaHO = SO_4Na_2 + 2\,H_2O$	„	69·4
	$SO_4H_2 + BaH_2O_2 = SO_4Ba + 2\,H_2O$	„	65·4
	$SO_4H_2 + SrH_2O_2 = SO_4Sr + 2\,H_2O$	„	59·6
	$SO_4H_2 + CaH_2O_2 = SO_4Ca + 2\,H_2O$	„	50·8
	$SO_4H_2 + PbH_2O_2 = SO_4Pb + 2\,H_2O$	„	39·8
	$SO_4H_2 + ZnH_2O_2 = SO_4Zn + 2\,H_2O$	„	26·2
	$SO_4H_2 + CuH_2O_2 = SO_4Cu + 2\,H_2O$	„	21·0
Saure Salze	$SO_4H_2 + KHO = SO_3KH + H_2O$	„	48·2
	$SO_4H_2 + NaHO = SO_4NaH + H_2O$	„	42·7.

Die Bildungswärmen nehmen mit der Beständigkeit ab, ohne dafs irgend eine einfache Beziehung der Zahlen, eine gemeinschaftliche Constante, zu gewahren wäre.

Einbasische Salze. Die nachstehenden Zahlen entsprechen folgender Reaction: Säure + Basishydrat = Salz + Wasser, alle Körper fest:

$CHKO_2$	25·6	$C_2H_3KO_2$	21·8	$C_5H_9KO_2$ (Pivalat)	19·8
$CHNaO_2$	22·5	$C_2H_3NaO_2$	18·4	$C_7H_5KO_2$	22·5
$CHCa_{1/2}O_2$	13·3	$C_2H_3Ca_{1/2}O_2$	10·6	$C_7H_5NaO_2$	17·4
$CHSr_{1/2}O_2$	16·7	$C_2H_3Sr_{1/2}O_2$	14·7	$C_7H_5Ca_{1/2}O_2$	7·7
$CHBa_{1/2}O_2$	18 6	$C_2H_3Ba_{1/2}O_2$	15·2		
$CHZn_{1/2}O_2$	6·1	$C_2H_3Zn_{1/2}O_2$	3·7		
$CHCu_{1/2}O_2$	5·2	$C_2H_3Cu_{1/2}O_2$	4·5		
$CHPb_{1/2}O_2$	10·2	$C_2H_3Pb_{1/2}O_2$	6·3.		

Salze zweibasischer Säuren :

Oxalate	$C_2K_2O_4$	58·8 : 2 = 29·4
	$C_2Na_2O_4$	53·0 : 2 = 26·5
	C_2NaHO_4	28·4
Tartrate	$C_4H_4K_2O_6$	53·8 : 2 = 26·9
	$C_4H_4Na_2O_6$	45·9 : 2 = 22·9
	$C_4H_5NaO_6$	26·2
	$C_4H_4NaKO_6$	49·5.

Die Bildungswärmen der zweibasischen Salze überragen diejenigen äquivalenter Mengen der entsprechenden einbasischen, der Sulfate diejenigen der organischen Salze. Die Unterschiede zwischen den auf die Salze der Alkalien und der alkalischen Erden sich beziehenden Wärmemengen sind für alle von dem nämlichen Gröſsenrang. Alle solche Regelmäſsigkeiten finden nur Anwendung auf die wasserfreien Salze. Die Löslichkeit oder Unlöslichkeit ist nur von geringem Belang, wie eine Vergleichung von Sulfaten mit Formiaten oder Acetaten lehrt.

Die gegenseitige Verdrängung der Säuren aus den Salzen (1) läſst sich voraussehen auf Grund der Wärmewirkungen der Körper bei Ausschluſs von Wasser und der Kenntniſs der eigenthümlichen Wirkung des Wassers auf einen jeden, insbesondere auf die Säuren. — *Die Doppelzersetzungen der Salze* lassen sich vermuthlich auf gleiche Weise vorausbestimmen, vorausgesetzt daſs man den Grad der Zersetzung eines jeden Salzes durch Wasser kenne, indem man zugleich die theilweise Spaltung des Salzhydrats in Wasser und Salzanhydrid und die Spaltung des letzteren in saures Salz und in basisches Salz in der Flüssigkeit in Rücksicht zieht.

Berthelot (2) hat die Wärmeentwickelung bei der Einwirkung zwischen den Wasserstoffsäuren und Wasser uud das Molekularvolum der entstehenden Lösungen untersucht. In Gemeinschaft mit Louguinine hat Derselbe die *Absorptionswärme* von 1 Aeq. *Chlorwasserstoff*, HCl = 36·5, durch das

(1) Berthelot, Jahresber. f. 1872, 90. — (2) Compt. rend. 76, 679; Bull. soc. chim. [2] 19, 351; Chem. Centr. 1873, 295.

100- bis 400fache Gewicht Wasser, 200 bis 800 H_2O, gefunden zu 17·43 cal, welcher Werth übereinstimmt mit denjenigen von Favre 17·5 und von Thomsen 17·31. Die *Absorptionswärme* von 1 Aeq. *Bromwasserstoff* in 230 bis 760 H_2O fand Berthelot zu 20·00 cal für getrocknetes Gas und eben so grofs, 20·16 cal, für mit Wasserdampf gesättigtes Gas. Es besteht demnach kein Bromwasserstoffhydrat, welches bei gewöhnlicher Temperatur eine bemerkliche Dampfspannung hat. In Gemeinschaft mit Louguinine war 1869 die Zahl 21·15 gefunden worden, welche durch einige damals vernachlässigte Correctionen zu 20·7 wird. Alle diese Zahlen sind gröfser als diejenigen von Favre 19·1 und von Thomsen 19·21. Diese Abweichung sei vielleicht auf Unreinheit des Broms oder auf die Anwendung von Chlorcalcium als Trockenmittel, welches durch HBr zersetzt wird, zurückzuführen. Die *Absorptionswärme* von 1 Aeq. *Jodwasserstoff* in 700 H_2O wurde in Gemeinschaft mit Louguinine gefunden zu 19·57 cal, während Favre und Silbermann 18·9 und Thomsen 19·21 angeben. — Berthelot hat ferner zahlreiche Versuche angestellt über die *Verdünnungswärmen der Lösungen der Wasserstoffsäuren* mit viel Wasser, 100 bis 250 H_2O. Dieselben werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$\text{Für } HCl + nH_2O : Q = \frac{11{\cdot}62}{n}.$$

Die Gleichung giebt genaue Werthe bis $n = 10$; darüber sind die berechneten Zahlen etwas zu grofs. Die Wärmeentwickelung ist folglich der Wassermenge, welche die flüssige Salzsäure schon enthält, umgekehrt proportional.

$$\text{Für } HBr + nH_2O : Q = \frac{12{\cdot}06}{n} - 0{\cdot}20.$$

Richtig bis $n = 40$; darüber hinaus und besonders von $n = 60$ an ist das Glied 0·20 wegzulassen.

$$\text{Für } HJ + nH_2O : Q = \frac{11{\cdot}74}{n} - 0{\cdot}50.$$

Bei Werthen von n über 20 ist das Glied 0·50 wegzulassen.

Ein Vol. Wasser löst bei — 12° 560 Vol. HCl, bei 0° ungefähr 500 Vol.; bei 10° ungefähr 600 Vol. HBr; bei 10° ungefähr 425 Vol. HJ. Die gröfste Löslichkeit des Brom-

wasserstoffs stimmt mit der gröfsten Auflösungswärme überein. — Die *Molekularvolume* giebt Berthelot durch folgende Formeln wieder :

Für $HCl + nH_2O$: $V = 18n + \frac{10}{n}$.

Für $HBr + nH_2O$: $V = 18n + \frac{7}{n} + 25{\cdot}5$.

Für $HJ + nH_2O$: $V = 18n + 35{\cdot}5$.

Durch Vergleichung der Contractionen bei der Bildung der Wasserstoffsäuren, der Haloïdsalze und organischen Säure-Chloride, -Bromide und -Jodide gelangt Berthelot zu dem Satze : Die Bildung von Verbindungen, welche einen nahezu constanten Unterschied zwichen ihren Molekularvolumen besitzen, ist von Wärmeentwickelungen begleitet, deren Unterschied ebenfalls nahezu constant ist.

Berthelot (1) hat die *Auflösungswärmen* von *Kali-* und *Natronhydrat*, von *Ammoniak*, von *Kalk*, *Baryt* und *Strontian* bestimmt. KHO (56·1 g) entwickelt beim Auflösen in 260 H_2O + 12·46 cal; käufliches reines Kali, welches KHO + 0·88 H_2O enthielt, ergab nur + 4·60 cal; endlich das reine krystallisirte Hydrat KHO + 2 H_2O — 0·03 cal. Die Wärmeentwickelungen beim Verdünnen der Kalilösungen KHO + n H_2O können durch die Formel $A = \frac{23}{n^2}$ wiedergegeben werden bis zu $n = 11$; darüber hinaus mufs das Gied $-\frac{23}{10\,n}$ zugefügt werden; für Werthe von n über 32 reducirt sich die Formel auf diefs letztere Glied, es wird beim weiteren Verdünnen stets Wärme absorbirt. — Die Auflösungswärme von NaHO ergiebt sich zu + 9·78 cal, für NaHO + 0·76 H_2O zu + 7·31 cal. Die Wärmeentwickelung beim Verdünnen der Natronlösungen NaHO + nH_2O wird bis zu $n = 5{\cdot}6$ durch die

(1) Compt. rend. 76, 1041 bis 1048, 1106; Bull. soc. chim. [2] 19, 531; 20, 57; im Ausz. als Corresp. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 622, 624 und Chem. Centr. 1873, 449.

Formel $A = \frac{28}{n^2}$ ausgedrückt; für Werthe von n zwischen 5·6 und 18·4 mufs man eine Correction von —0·60 einführen; endlich über 18·4 H_2O das weitere Glied $- \frac{28}{2n}$. Die Molekularvolume der Natronlösungen nehmen allmählich mit der Verdünnung ab und bei 200 H_2O ist die Grenze dieser Contraction noch nicht erreicht. Das Volum verdünnter Natronlösungen ist kleiner, als dasjenige des Wassers, welches sie enthalten. — NH_3 entwickelt bei seiner Auflösung 8·82 cal. Die Wärmeentwickelung beim Verdünnen der Ammoniaklösungen $NH_3 + nH_2O$ mit 200 H_2O werden durch die Gleichung $A = \frac{1·27}{n}$ wiedergegeben. Ein Volum Wasser löst bei — 16° 1270 Volume NH_3. Das Molekularvolum der Lösung $NH_3 + nH_2O$ wird allgemein durch die Formel $V = 18n + 24 - \frac{1·2}{n}$ ausgedrückt. — Die Wärmeentwickelung bei der Bildung der Hydrate von CaO, BaO, SrO, sowie die Auflösungswärmen dieser Hydrate in Wasser wurden aus der Auflösungswärme in verdünnter Salzsäure abgeleitet:

$CaO + H_2O$ .. +15·10 cal; $BaO + H_2O$ .. + 17·62 cal; $SrO + H_2O$ ... + 17·20 cal.

Die Auflösung der wasserfreien Base in Wasser entwickelt:

CaO	concentrirte Lösung ... + 18·10 cal,	verdünnte Lösung ...	+ 19·00 cal;
BaO	„ „ + 27·88 „	„ „	+ 28·12 „ ;
SrO	„ „ + 26·80 „	„ „	+ 26·8 „ .

Daraus leiten sich für die Auflösungswärmen der drei Hydrate die Zahlen + 3·0, + 10·26, + 9·64 ab. Die Bildung der Hydrate $BaH_2O_2 + 9H_2O$ und $SrH_2O_2 + 9H_2O$ entwickelt + 24·32 und 24·72 cal, die Auflösuug derselben Hydrate in Wasser entwickelt — 14·06 und — 15·08 cal. — Berthelot schliefst aus den erhaltenen Zahlenwerthen auf das Bestehen mehrerer Hydrate des Kali's und Natrons, welche wahrscheinlich theilweise in dissociirtem Zustand in der Lösung vorhanden sind, und sucht weitere Stützen für diese Ansicht (1) in einigen

(1) Vgl. hinsichtlich der entsprechenden Ansicht bezüglich der Wasserstoffsäuren Berthelot, diesen Bericht S. 40, und hinsichtlich der Bekämpfung derselben durch Thomsen S. 41.

physikalischen und chemischen Erscheinungen. So in dem Umstand, dafs nach Versuchen von Wüllner (1) die Wasserdampfspannung einer Salzlösung proportional dem Salzgehalt abnimmt, diese Regel aber auf concentrirte alkalische Lösungen nur dann pafst, wenn man die krystallisirten Hydrate KHO, $2H_2O$ und NaHO, $1^1/_2 H_2O$ voraussetzt; dafs ferner Rüdorff (2) und de Coppet (3) bei Untersuchung der Gefrierpunktserniedrigung zu derselben Meinung gelangt sind und Letzterer sogar mehrere Hydrate in der Flüssigkeit annimmt. Diese Ansicht lasse sich auch auf die Fällung von Salzen durch Wasserentziehung stützen, welche z. B. erfolgt wenn eine concentrirte Kalilösung einer gesättigten Kaliumchloridlösung gegen 12° Wasser entzieht, so lange die alkalische Lösung weniger als $6H_2O$ auf KHO enthält, während bei verdünnteren Lösungen diese Erscheinung ganz aufhört.

Von A. Winkelmann (4) liegen auch über die *Wärmeverhältnisse beim Auflösen gemischter Salze* in Wasser und die dabei eintretenden Wechselzersetzungen Versuche vor. Das allgemeine Hauptergebnifs fafst sich in folgenden Sätzen zusammen: 1) Bei Salzen, welche in der Lösung keine gegenseitige Zersetzung erfahren, kommt die Beziehung von Person (5), nach welcher die zur Lösung eines Salzgemisches verbrauchte Wärmemenge sich zusammensetzt aus den zur Lösung der einzelnen Salze erforderten Wärmemengen, der Wahrheit nahe und zwar um so näher, je geringer die Concentrationsgrade der Lösungen sind. Eben so ist die specifische Wärme der Lösung eines solchen Salzgemisches nahezu gleich der mittleren Wärmecapacität gleich concentrirter Lösungen der einzelnen Salze, aus welchen man sich die schliefsliche Lösung entstanden denken kann. 2) Es sei nicht immer gleichgültig, in Form welcher Verbindungen Säuren und Basen in die Auflösung eingeführt werden, sondern es könne der Gleichgewichtszustand, der sich

(1) Jahresber. f. 1858, 42; f. 1860, 47. — (2) Jahresber. f. 1871, 32. — (3) Jahresber. f. 1871, 26. — (4) Pogg. Ann. 149, 492 bis 521. — (5) In der im Jahresber. f. 1851, 57 angeführten Abhandlung.

in der Lösung herstellt, davon abhängig sein. Beispiele hierfür biete Ammoniumnitrat und Chlornatrium einerseits und Natriumnitrat und Chlorammonium andererseits; ebenso Ammoniumnitrat und Chlorkalium einerseits und Kaliumnitrat und Chlorammonium andererseits. Folgende Zusammenstellung läfst die Abweichungen erkennen von den nach der in 1 erwähnten Person'schen Beziehung berechneten Werthen für Salzgemische, welche bei ihrer Auflösung in Wasser keine Veranlassung zu wechselseitiger Zersetzung geben. Wie schon Marignac (1) mittheilt, tritt für diese Salze bei Vermischung gleich concentrirter Lösungen meistentheils eine Temperaturerhöhung ein. Winkelmann hat aber auch, ebenso wie Marignac, einige Combinationen gefunden, bei denen eine Temperaturerniedrigung stattfindet.

Es tritt *Temperaturerhöhung* ein für:

Chlorkalium und Chlornatrium,
Chlorkalium und Kaliumnitrat,
Chlornatrium und Natriumnitrat,
Kaliumnitrat und Natriumnitrat,
Chlorkalium und Chlorammonium,
Kaliumnitrat und Ammoniumnitrat,
Chlorammonium und Ammoniumnitrat.

Eine *Temperaturerniedrigung* hat statt für:

Chlornatrium und Chlorammonium,
Natriumnitrat und Ammoniumnitrat.

Für die in der ersten Gruppe angeführten Combinationen wird also die nach der in 1 erwähnten Person'schen Beziehung berechnete Wärmemenge, die zur Lösung eines Salzgemisches erfordert wird, gröfser als die wirklich verbrauchte Wärmemenge; für die in der zweiten Gruppe enthaltenen Combinationen ist das Umgekehrte der Fall. Aber in beiden Fällen sind die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Wärmemengen so klein, dafs dieselben für geringe Con-

(1) Jahresber. f. 1869, 120.

centrationsgrade vollkommen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler fallen.

P. A. Favre und C. A. Valson (1) haben aus Ihren früheren Bestimmungen noch folgende Tabelle für die *Volumänderung und Wärmeentwickelung beim Lösen wasserfreier Salze* abgeleitet. In derselben geben die beiden ersten Columnen je 1 Aeq. der Salze in Grammen P; D bezeichnet die Dichte des festen wasserfreien Salzes; $V = \frac{P}{D}$ das Volum von 1 Aeq.; d die Dichte der normalen Lösung, welche auf 1 l Wasser 1 Aeq. Salz enthält; v die daraus berechnete Volumvergröfserung von 1 l Wasser durch Auflösung von 1 Aeq. Salz; C = (V—v) 7576 cal (3); C' bezeichnet die mit Hülfe des Quecksilbercalorimeters bestimmte Wärmeentwickelung beim Auflösen des Salzes; C—C' läfst sich dann als die in Wärmeeinheiten ausgedrückte innere Arbeit betrachten :

(1) Compt. rend. 77, 802 bis 809. — (2) Jahresber. f. 1872, 75, 80. — (3) Siehe Jahresber. f. 1872, 77.

Salze	P	D	$V = \frac{P}{D}$	d	v
			cbcm		cbcm
$\frac{B_2O_7Na_2}{2}$	101	2·371	42·6	1·0920	8·2
$\frac{B_2O_7(NH_4)_2}{2}$	96	—	—	1·0678	10·2
$\frac{CO_3Na_2}{2}$	53	2·407	22·0	1·0519	1·0
$\frac{CO_3(NH_4)_2}{2}$	48	—	—	1·0178	10·3
$\frac{SO_4Al_{2/3}}{2}$	57·17	2·672	21·4	1·0568	0·4
$\frac{SO_4Cu}{2}$	80	3·707	21·6	1·0776	2·3
$\frac{SO_4Cr_{2/3}}{2}$	65·83	2·743	24·0	1·0600	5·5
$\frac{SO_4Na_2}{2}$	71	2·681	26·5	1·0606	9·8
$\frac{SO_4K_2}{2}$	87	2·653	32·8	1·0662	19·6
$\frac{SO_4(NH_4)_2}{2}$	66	1·766	37·4	1·0378	27·3
FlNa	42	2·793	15·0	1·0365	5·3
FlK	58	2·465	23·5	1·0468	10·7
$FlNH_4$	37	1·972	18·8	1·0214	15·3
$\frac{Cl_2Sr}{2}$	79·5	3·035	26·1	1·0667	11·8
$\frac{Cl_2Ba}{2}$	104·5	3·844	27·1	1·0887	14·8
$\frac{Cl_2Ca}{2}$	55·5	2·160	25·7	1·0439	11·2
ClNa	58·5	2·148	27·3	1·0396	18·3
ClK	74·5	1·976	37·7	1·0444	28·9
$ClNH_4$	53·5	1·525	35·1	1·0157	37·2
$\frac{N_2O_6Sr}{2}$	105·75	2·980	35·5	1·0811	22·8
$\frac{N_2O_6Ba}{2}$	131	3·208	40·8	1·1038	24·6
$\frac{N_2O_6Ca}{2}$	82	2·504	32·7	1·0578	23·0
NO_3Na	85	2·241	37·9	1·0540	29·4
NO_3K	101	2·093	48·3	1·0591	38·7
NO_3NH_4	80	1·668	48·0	1·0307	47·9
$\frac{Br_2Sr}{2}$	123·75	3·985	31·1	1·1024	19·3
$\frac{Br_2Ba}{2}$	149	4·645	32·1	1·1258	21·1
BrNa	103	3·198	32·2	1·0770	24·2
BrK	119	2·524	47·2	1·0800	36·1
$BrNH_4$	98	2·429	40·3	1·0520	43·9
JNa	150	3·654	41·0	1·1105	35·6
JK	166	2·946	56·4	1·1135	47·2
JNH_4	145	2·480	50·8	1·0847	55·9

V — v	(V — v)/V	C	C′	C — C′
cbcm		cal	cal	cal
34·4	0·87	260614	5092	255522
—	—	—	—	—
21·0	0·95	227280	3658	223622
—	—	—	—	—
11·0	0·98	159098	—	—
19·3	0·89	146217	8198	138019
18·5	0·77	140156	—	—
16·7	0·70	126519	354	126165
13·2	0·40	100003	—3361	103364
10·1	0·27	76518	— 979	77497
9·7	0·64	73487	— 205	73692
12·8	0·55	96273	3135	93838
3·5	0·19	26516	—1447	27963
14·3	0·54	108337	5483	102854
12·3	0·45	93185	1172	92013
14·5	0·56	109852	9053	100799
9·0	0·33	68184	—1002	69186
8·8	0·23	66669	—4462	71131
—2·1	—0·06	—15910	—4068	—11874
12·7	0·36	96215	—2348	98563
16·2	0·40	122731	—4583	127314
9·7	0·29	73487	+2014	71473
8·5	0·22	64396	—4842	69238
9·6	0·20	72730	—8330	81060
0·1	0·02	758	—6325	7083
11·8	0·37	89397	7850	81547
11·0	0·34	83336	2370	80966
8·0	0·24	60608	109	60499
11·1	0·23	84094	—4992	89086
—3·6	—0·09	—27274	—4472	—22802
5·4	0·13	40910	1762	39148
9·2	0·16	69699	—5169	74868
—5·1	—0·10	—38638	—3588	—35050

Durch folgende Vergleichung einerseits der Kalium- und Ammoniumsalze und andererseits der Chlorüre und Acetate verschiedener Metalle bewährt sich der Modul der die Salze zusammensetzenden Radicale (1), vermöge dessen in normalen Lösungen jedes Radical eine ihm eigenthümliche Dichtevergröfserung hervorruft, unabhängig von dem anderen Radical, mit dem es vereinigt ist, also einen eigenthümlichen *Dichtigkeitsmodul* besitzt :

	Cl	Br	J	Fl	$\frac{SO_4}{2}$	NO_3
K	1·0444	1·0800	1·1135	1·0468	1·0662	1·0591
NH_4	1·0157	1·0520	1·0847	1·0214	1·0378	1·0307
Unterschied	0·0287	0·0280	0·0288	0·0254	0·0284	0·0284.

	K	Na	NH_4	$\frac{Ca}{2}$	$\frac{Sr}{2}$	$\frac{Ba}{2}$
NO_3	1·0591	1·0540	1·0307	1·0578	1·0811	1·1038
Cl	1·0444	1·0396	1·0157	1·0439	1·0667	1·0887
Unterschied	0·0147	0·0144	0·0150	0·0139	0·0144	0·0151.

P. A. Favre und C. A. Valson (2) haben die Beziehungen der *Thermoneutralität* und *Dichtigkeitsneutralität* untersucht. Im allgemeinen genügen die Salze dieser doppelten Eigenschaft. Wenn man z. B. 1 Aeq. Natriumnitrat in Wasser löst, welches schon 1 Aeq. Kaliumchlorid und 1 Aeq. Ammoniumsulfat enthält, so werden 4702 cal gebunden. Wenn man andererseits die gleiche Menge Natriumnitrat in reinem Wasser löst, so findet man 4842 cal. Da der Unterschied von 140 cal wenig beträchtlich ist, so wird die Thermoneutralität durch den Versuch genügend bewahrheitet. Das Gleiche findet für die Dichtigkeitsneutralität statt gemäfs folgender Zusammenstellung, in welcher die Bedeutung der Zeichen die nämliche ist wie in der vorbesprochenen Abhandlung (S. 87, siehe auch Jahresber. f. 1872, 76 u. 80) :

(1) Vgl. Valson, Jahresber. f. 1871, 58 bezüglich der Dichte und Jahresber. f. 1870, 42 bezüglich der Capillarität normaler Salzlösungen. — (2) Compt. rend. 77, 907 bis 915.

	P	D	V cbcm	d	v cbcm	V—v cbcm	$\frac{V-v}{V}$
NO_3Na	85	2·241	37·9	1·0540	29·4	8·5	0·22
ClK	74·5	1·976	37·8	1·0444	29·0	8·8	0·23
$\frac{SO_4(NH_4)_2}{2}$	66	1·766	37·4	1·0378	27·3	10·1	0·27
Mittel	75·2	1·994	37·7	1·0454	28·6	9·1	0·24
Mischung	75·2	1·994	37·7	1·0445	29·4	8·3	0·22.

Die Untersuchung eines *Doppelsalzes* wie z. B. des Kupfer-Kaliumsulfats lieferte folgende Ergebnisse. Zunächst giebt die Lösung von 1 Aeq. Kupfersulfat die gleiche Wärmeentwickelung in reinem Wasser wie in Wasser, welches schon 1 Aeq. Kaliumsulfat enthält. Dann giebt die Fällung von Kupfer-Kaliumsulfat durch Chlorbaryum die gleiche Wärmeentwickelung wie die Fällung der es zusammensetzenden Bestandtheile. Sonach besteht das Doppelsalz nicht (1) mehr in Lösung und findet Thermoneutralität statt. Die Dichtigkeitsverhältnisse erläutert folgende Zusammenstellung, aus welcher ebenfalls die Dichtigkeitsneutralität hervortritt :

	P	D	V cbcm	d	v cbcm	V—v cbcm	$\frac{V-v}{V}$
$\frac{SO_4K_2}{2}$	87	2·653	32·8	1·0662	19·6	13·2	0·40
$\frac{SO_4Cu}{2}$	80	3·707	21·5	1·0777	2·1	19·4	0·90
Mittel	83·5	3·180	27·1	1·0720	10·8	16·3	0·60
Mischung	83·5	3·180	27·1	1·0717	11·1	16·0	0·59.

Während also die erwähnten Doppelsalze Lösungen liefern, in welchen jedes der constituirenden Salze sich in dem gleichen Zustand befindet, wie wenn es für sich allein gelöst wäre, finden andere Verhältnisse statt für die *sauren Salze*, welche krystallisirt wahre Doppelsalze bilden. Was z. B. das saure Kaliumsulfat anlangt, so giebt die Fällung durch Baryumchlorid nachstehende Wärmewirkungen :

(1) Vgl. Favre und Valson, Jahresber. f. 1872, 88.

Für sich allein gelöstes	$\frac{SO_4K_2}{2}$	2879
" " " "	$\frac{SO_4H_2}{2}$	4766
	Summe	7645 cal
	Gelöstes saures Salz SO_4KH	8450
	Unterschied	805 cal.

Die folgende Zusammenstellung enthält die Dichtigkeitsverhältnisse :

	P	D	V	d	v	V—v	$\frac{V-v}{V}$
			cbcm		cbcm	cbcm	
$\frac{SO_4K_2}{2}$	87	2·658	32·8	1·0662	19·6	13·2	0·40
$\frac{SO_4H_2}{2}$	49	1·848	26·5	1·0800	18·5	8·0	0·30
Mittel	68	2·250	29·7	1·0481	19·0	10·6	0·35
Mischung	68	2·250	29·7	1·0455	21·5	8·2	0·27.

Diejenigen Salze, welche beim Zusammenbringen ihrer verdünnten Lösungen der Thermoneutralität nicht genügen, zeigen auch keine Dichtigkeitsneutralität :

$\frac{Na_2O}{2}$ (verdünnt) + $\frac{CO_2}{2}$ Gas = $\frac{Na_2CO_3}{2}$ verdünnt . . .	12940 cal
NH_3 gelöst + $\frac{SO_4H_2}{2}$ gelöst = $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$ verdünnt . . .	14888
Summe	27828
NH_3 verdünnt + $\frac{CO_2}{2}$ Gas = $\frac{(NH_4)_2CO_3}{2}$ verdünnt . . .	8473
$\frac{Na_2O}{2}$ gelöst + $\frac{SO_4H_2}{2}$ gelöst = $\frac{Na_2SO_4}{2}$ verdünnt . . .	16301
Summe	24774
Unterschied der beiden Summen	3054
Lösungswärme von $\frac{Na_2CO_3}{2}$ in reinem Wasser	— 7840
" " " " $\left(\text{Wasser} + \frac{(NH_4)_2SO_4}{2}\right)$ . .	— 10700
Unterschied	2860.

Die beiden vorstehenden Unterschiede stehen in naher Uebereinstimmung und es findet keine Thermoneutralität statt. Vom Gesichtspunkt der Dichtigkeitsverhältnisse aus ist folgende diefsbezügliche Tabelle zu Grunde zu legen :

	P	D	V cbcm	d	v cbcm	V—v cbcm	$\frac{V-v}{V}$
$\frac{CO_3Na_2}{2}$	53	2·420	21·9	1·0519	1·0	20·9	0·96
$\frac{SO_4(NH_4)_2}{2}$	66	1·766	37·4	1·0378	27·3	10·1	0·27
Mittel	59·5	2·093	29·6	1·0448	14·1	15·5	0·61
Mischung	59·5	2·093	29·6	1·0391	19·7	9·9	0·33
$\frac{(NH_4)_2CO_3}{2}$	48	—	—	1·0178	29·7	—	—
$\frac{Na_2SO_4}{2}$	71	2·681	26·5	1·0606	9·8	16·7	0·63
Mittel	59·5	—	—	1·0392	19·7	16·7	—

Die Werthe von d, v u. s. w. für die Mischung weichen merklich vom ersten Mittel ab, zum weiteren Beweis, daſs die Salze Na_2CO_3 und $(NH_4)_2SO_4$ in der Mischung verändert sind; sie stimmen dagegen mit dem zweiten Mittel überein, zum Beweis, daſs die eben erwähnten Salze in der Mischung nahezu vollständig ersetzt worden sind durch die Salze $(NH_4)_2CO_3$ und Na_2SO_4. Favre und Valson führen als weiteres Beispiel noch das Natriumborat und Ammoniumsulfat auf, welche entsprechende Verhältnisse zeigen. Dieselben erwähnen auch die einschlägigen thermochemischen Untersuchungen von Berthelot (1) besonders über die Wirkung der starken und schwachen Säuren und von Thomsen (2) über die mit einer Wärmebindung verknüpfte Wirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Kaliumsulfatlösung, deren Ergebnisse mit den Ihrigen in Einklang stehen.

J. Moutier (3) hat eine Abhandlung über die *Auflösungswärme der Salze* mitgetheilt. Kirchhoff (4) hat gezeigt, daſs die Wärmewirkung bei Auflösung eines festen oder flüssigen Körpers in Wasser von der Dampfspannung der Lösung abhängt gemäſs der Formel $dQ = ATVF \frac{d}{dt} \log \left(\frac{F}{f}\right) dm$, wo-

(1) Jahresber. f. 1872, 83 bis 95. — (2) Jahresber. f. 1869, 115. — (3) Ann. chim. phys. [4] 30, 515 bis 529; Chem. Centr. 1873, 344. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1858, 47.

rin dQ die durch Hinzufügung von einem Gewichte dm Wasser bei der Temperatur t absorbirte Wärme, $A = \frac{1}{425}$ das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit, T = t + 273 die absolute Temperatur, V das specifische Volum des gesättigten Wasserdampfs bei der Temperatur t, F die Maximalspannung des Wasserdampfs bei derselben Temperatur bedeuten. Moutier prüft diese Theorie durch die Versuche von Wüllner (1) über die Wasserdampfspannungen für verschiedene Salzlösungen bei verschiedener Concentration zusammen mit den Versuchen von Person (2) über die Auflösungswärme derselben Salze unter analogen Bedingungen und findet dieselbe bestätigt.

Berthelot (3) fand in einer Untersuchung der *thermischen Bedingungen bei Wiederauflösung der Niederschläge durch Säuren* die Gesetze, welche für die Theilung einer Base zwischen zwei Säuren (4) und die Bildung löslicher Salze innerhalb einer Lösung (5) gelten, auch bei den unlöslichen Salzen wieder, indem auch diese durch stärkere, bei der Vereinigung mit der betreffenden Base mehr Wärme entwickelnde Säuren vollständig zersetzt und gelöst werden. Das unlösliche Silberacetat wird sofort in gelöstes Nitrat umgewandelt :

NO_6H verdünnt + $C_4H_3AgO_4$ = NO_6Ag verdünnt + $C_4H_4O_4$ gelöst .... — 3·5 cal (6) ;

aber diese Absorption rührt von der Umwandlung eines festen Körpers in einen gelösten her. Die Rechnung lehrt nämlich :

NO_6H verdünnt + $C_4H_3AgO_4$ = NO_6Ag fest + $C_4H_4O_4$ gelöst . . . 2 cal

und wenn die beiden Säuren von Wasser getrennt wären, so hätte man sogar + 9 cal. Es liefse sich noch eine grofse Anzahl ähnlicher Fälle aufführen, wo ein Aequivalent einer einbasischen Säure ein unlösliches Salz vollständig löst. Die Zersetzung der unlöslichen Carbonate durch einbasische Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, in concentrirten,

(1) Jahresber. f. 1858, 42; f. 1860, 47. — (2) Jahresber. f. 1851, 57. — (3) Compt. rend. 77, 393; Chem. Centr. 1873, 698. — (4) Jahresber. f. 1872, 90. — (5) Jahresber. f. 1872, 90. — (6) Bezüglich der Berthelot'schen Wärmeeinheit siehe S. 76.

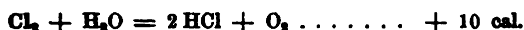
doch eine zur Auflösung der Kohlensäure ausreichende Menge Wasser enthaltenden, Lösungen ist ebenfalls vollständig. In verdünnten Lösungen tritt dabei bald Wärmeentbindung, bald Wärmeabsorption (kohlens. Silber und Salpetersäure) ein. Auch ergeben die thermischen Messungen eine vollständige Umsetzung von 1 Mol. niedergeschlagenen weins. Kalks $C_4H_4CaO_6$ durch 2 Aeq. Chlorwasserstoffsäure. Eben so verhält sich citronens. Baryt gegenüber der verdünnten Salzsäure und weins. sowie citronens. Baryt gegen verdünnte Schwefelsäure.

P. A. Favre (1) hat den *Einfluſs der Temperatur auf die Zersetzungswärme der Sulfate durch Chlorbaryum* untersucht. Die nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse von drei Versuchsreihen und zugleich unter den Rubriken (A) und (B) die älteren Versuche, deren Abweichung eben auf den Einfluſs der Temperatur und nicht auf die Verwerflichkeit des Quecksilbercalorimeters zurückzuführen sei.

(1) Compt. rend. 77, 101; Chem. Centr. 1873, 652.

	Temperatur	Auflösung	Niederschlag durch Chlorbaryum	Temperatur	Auflösung	Niederschlag durch Chlorbaryum	Temperatur	Auflösung	Niederschlag durch Chlorbaryum	(A) Niederschlag durch Chlorbaryum	(B) Niederschlag durch Chlorbaryum
½ SO_4K_2	19.00°	—3361 cal	2879 cal				8·40°	—3458 cal	3413 cal		3357
½ (SO_4Na_2, 10 H_2O)	19·85	—9984	2560	24·65°	—9766 cal	2824 cal	8·70	—9715	3289	2638	3370
½ SO_4NH_4	19·65	— 979									
½ $SO_4(NH_4)_2$ in Wasser,			2942	24·20	— 986	2559	8·40	— 996	3495	2776	3279
welches KCl in Lösung	19·75										
enthielt			2728								
½ (SO_4Zn, 7 H_2O)	19·00	—1878	2857				7·70		3501	2735	3324
½ (SO_4Cu, 5 H_2O)	19·00	—1274	2865				7·70	—1259	3381	2743	3329
½ SO_4H_2	19·20		4775								5058
SO_4KH	19·10	—3364	4225								
SO_4NaH, H_2O	19·10	— 283	3760								
SO_4K, ½ Cu, $\frac{6}{2}$ H_2O	19·30	—6854	2979				8·00	—7090	3435	2662	3432
SO_4NH_4, ½ Cu, $\frac{6}{2}$ H_2O							8·10	—6148	3460	2870	3377

Berthelot (1) hat die *thermischen Erscheinungen bei Auflösung des Chlors in Wasser und bei Oxydation verschiedener Salze durch Chlor* untersucht. Die Auflösungswärme von 35·5 g Chlor schwankte zwischen 1·64 und 3·77 cal (2). Dieses Ergebniſs ist nicht durch das Bestehen zweier isomeren Zustände des gasförmigen Chlors bedingt, sondern durch den Umstand, daſs das Chlor in dem Wasser bald einfach gelöst ist, bald zugleich eine wirkliche chemische Wirkung geäuſsert hat, welche sich zugleich auf den Wasserstoff und den Sauerstoff des Wassers erstreckt. Es würde die Zersetzung des Wassers durch Chlor unter Entbindung von freiem Sauerstoff entwickeln :



$$Cl_2 + H_2O = 2\,HCl + O_2 \ldots\ldots\ldots + 10 \text{ cal.}$$

Zur Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Oxyden des Chlors genügt eine kleine Menge eines fremden Körpers, wie vielleicht eine Spur unterchloriger Säure, welcher dann dem Chlor, in dem er enthalten ist, die täuschenden Eigenschaften eines mit dem gewöhnlichen Chlor isomeren Elements verleiht. — Aehnliche Unregelmäſsigkeiten erscheinen bei der Oxydation von Quecksilberchlorür Hg_2Cl_2, Zinnchlorür $SnCl_2$, Eisensulfat $FeSO_4$. So schwankt die Wärmeentwickelung, für 35·5 g Chlor bei Einwirkung von Chlorwasser auf Calomel zwischen + 16·3 und + 22·8 cal; auf neutrales Zinnchlorür zwischen + 36·5 und 39·6 cal, wird aber bei Gegenwart einer gewissen Menge Salzsäure constant = + 39·2 cal; auf neutrales Eisensulfat zwischen 20·44 und 23·87 cal, wird aber bei Gegenwart eines Moleküls Schwefelsäure constant = 26·65 cal und erhebt sich bei Gegenwart von 2 SO_4H_2 auf 27·39 cal. Diese thermischen Schwankungen erklären sich durch die Annahme, daſs das Chlor bei der Oxydation der vorstehenden Salze zum Theil das Wasser zersetzt und Oxyde des Chlors erzeugt unter geringerer Wärmeentwickelung für ein gleiches Gewicht Chlor. Diese Oxyde des Chlors verschwinden zwar mit der Zeit unter Hervorrufung

(1) Compt. rend. 76, 1514 bis 1522; Bull. soc. chim. [2] 20, 111; Chem. Centr. 1873, 523. — (2) Bezüglich der Wärmeeinheit siehe S. 76, (3).

desselben Endzustands, z. B. der Bildung von Zinnchlorid $SnCl_4$, aber so langsam, daſs die dabei entbundene Wärme durch das Thermometer nicht angezeigt werden kann. Zum kleinsten Theil entspringen die Unregelmäſsigkeiten auch aus der Einwirkung der Säuren auf die Salze der mehrsäurigen Basen. — Berthelot glaubt daher, daſs die von Thomsen mit Hülfe des Chlors ausgeführten, nachstehend zuerst erwähnten, calorimetrischen Bestimmungen mit Fehlern behaftet sind.

J. Thomsen (1) hatte die *Wärmewirkungen verschiedener Oxydations- und Reductionsmittel* bestimmt behufs Berechnung der Oxydationswärmen aus beobachteten Wärmeentwickelungen und aus den erhaltenen Versuchswerthen die Zahlen der Reactionsconstanten der Reductionsmittel und der Oxydationsmittel abgeleitet. Spätere bei Gegenwart hinreichender Säuremengen wiederholte Untersuchungen haben Denselben aber von der Ungenauigkeit eines groſsen Theils der erreichten Resultate überzeugt. Thomsen (2) hat deshalb die ganze Arbeit wiederholt und Seine früheren Tabellen II und III durch die nachstehenden ersetzt (3) :

II. Reactionsconstanten der Reductionsmittel :

Chemischer Vorgang :	Q	
(SO_2Aq, Cl_2)	73907 cal	für 1 Mol. Chlor,
($Fe_2Cl_6H_4Aq$, Cl_2)	55523	
(2 $FeSO_4Aq$, Cl_2)	48763	
($SnCl_6H_4Aq$, Cl_2)	76019	
(SO_2Aq, O)	63634	für 1 Atom Sauerstoff.
(2 $FeCl_2Aq$, O, H_2Cl_2Aq)	45250	
(2 $FeSO_4Aq$, O, SO_3Aq)	38490	
($SnCl_2Aq$, O, H_2Cl_2Aq)	65746	

Die Bedeutung dieser Zahlen ist die folgende : Wenn eins dieser Reductionsmittel, *schweflige Säure, schwefels. Eisenoxydul,*

(1) Pogg. Ann. **150**, 31; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 238 Chem. Centr. 1873, 472. — (2) Pogg. Ann. 1874, **151**, 194 bis 225; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1434. — (3) Hinsichtlich der Bezeichnungsweise siehe Jahresber. f. 1871, 103; f. 1872, 64 u. 95, (2).

Eisenchlorür, *Zinnchlorür*, benutzt wird, um einer Chlor oder Sauerstoff enthaltenden Verbindung Chlor oder Sauerstoff zu entziehen, und die Wärmeentwickelung bei diesem Vorgang sei R für jedes entzogene Molekül Chlor oder Atom Sauerstoff, dann entspricht Q — R derjenigen Wärmemenge, welche zur Zersetzung der Chlor- oder Sauerstoffverbindung verbraucht worden ist.

III. Reactionsconstanten der Oxydationsmittel:

Chemischer Vorgang	Q_1	Disponible Sauerstoffatome	Q für 1 Atom Sauerstoff
$(Cl_2, H_2, Aq) - (H_2, O)$	10273 cal	1	10273 cal
$(Br_2, H_2, Aq) - (H_2, O)$	— 11605	1	— 11605
$(Br_2Aq, H_2) - (H_2, O)$	— 12683	1	— 12683
$(Cl, H, Aq) - (Cl, O, H, Aq)$	9478	1	9437
$(Mn_2O_8K_2Aq, 6\,HClAq)$	58635	5	11727
$(Mn_2O_8K_2Aq, 3\,SO_2Aq)$	69485	5	13897
$(Mn_2O_8K_2Aq, 2\,HClAq)$	55757	3	18586
$(Mn_2O_8K_2Aq, SO_2Aq)$	59547	3	19849
$(\overline{\overline{Mn}}O, SO_2Aq)$	4969	1	4969
$(2\,CrO_3Aq, 3\,SO_2Aq)$	30452	3	10151
$-(2\,\overline{\overline{Mn}}O, O_3, 2\,\overline{K}Aq)$	28257	3	9419
$-(2\,\overline{\overline{Mn}}, O_5, 2\,\overline{K}Aq)$	— 14765	5	— 2953
$-(\overline{\overline{Mn}}, O)$	— 21511	1	— 21511
$-(2\,\overline{\overline{\overline{Cr}}}, O_3, Aq)$	— 18868	3	— 6289
$-(H_2O, O, Aq)$	+ 23074	1	+ 23064
$-(JHAq, O_3)$	— 42542	3	— 14181.

Die Bedeutung und Anwendung dieser Zahlen ist folgende: Wird ein Körper durch eins der Oxydationsmittel, *Chlor* und *Brom*, *unterchlorige Säure*, *übermangans. Kali*, *Manganhyperoxyd*, *Chromsäure*, *Wasserstoffhyperoxyd*, oxydirt, dann wird die Wärmeentwickelung, welche diesen Vorgang begleitet, für jedes wirkende Sauerstoffatom um den für das fragliche Oxydationsmittel mit Q bezeichneten Werth gröſser als diejenige, welche sich ergeben würde, wenn der Körper direct durch Sauerstoff oxydirt würde. Giebt der durch die angeführten Mittel vollzogene Oxydationsproceſs R Wärmeeinheiten für 1 Atom Sauerstoff, dann ist R — Q diejenige Wärmemenge, welche der Oxydation durch freien Sauerstoff entsprechen würde.

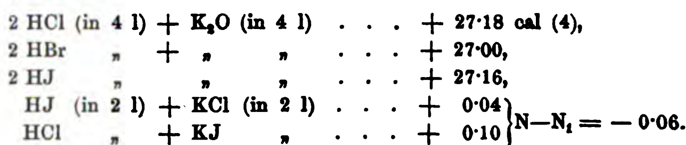
J. Thomsen (1) hat bei Untersuchung der *Neutralisationswärme der Ueberjodsäure* folgende Zahlenwerthe erhalten (2) :

n	(JO_6H_5Aq, n KAq)
1	5150 cal
3/2	16560
2	26590
5/2	28230
3	29740
5	32040

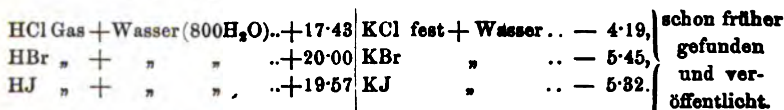
m	(mJO_6H_5Aq, $\overline{K}Aq$)
1/5	6410 cal
1/3	9910
2/5	11290
1/2	13300
2/3	11010
1	5150

Demnach ist die Grenze der normalen Neutralisation erreicht, wenn 1/2 Molekül der Säure für jedes Molekül Alkali zugegen ist.

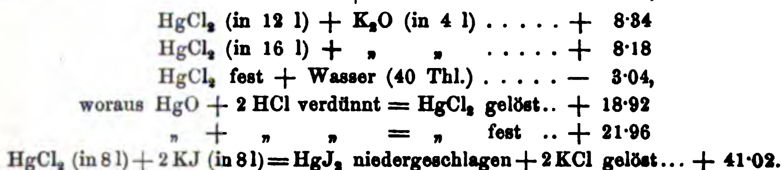
Berthelot (3) hat neue Bestimmungen der *Wärmeentwickelungen bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure auf die Oxyde des Kaliums, Quecksilbers und Silbers und bei der gegenseitigen Verdrängung der Wasserstoffsäuren* aus ihren Salzen ausgeführt :



2 HCl (in 4 l) + K_2O (in 4 l) . . . + 27·18 cal (4),
2 HBr „ + „ „ . . . + 27·00,
2 HJ „ „ „ . . . + 27·16,
HJ (in 2 l) + KCl (in 2 l) . . . + 0·04 } N—N_1 = — 0·06.
HCl „ + KJ „ . . . + 0·10 }



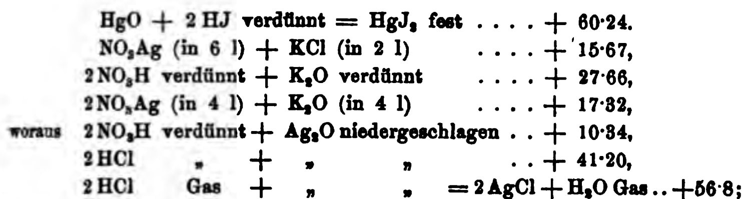
HCl Gas + Wasser (800H_2O).. + 17·43	KCl fest + Wasser .. — 4·19,	schon früher gefunden und veröffentlicht.
HBr „ + „ „ .. + 20·00	KBr „ .. — 5·45,	
HJ „ + „ „ .. + 19·57	KJ „ .. — 5·32.	



$HgCl_2$ (in 12 l) + K_2O (in 4 l) . . . . . + 8·34
$HgCl_2$ (in 16 l) + „ „ . . . . . + 8·18
$HgCl_2$ fest + Wasser (40 Thl.) . . . . . — 3·04,
woraus HgO + 2 HCl verdünnt = $HgCl_2$ gelöst.. + 18·92
„ + „ „ = „ fest .. + 21·96
$HgCl_2$ (in 8 l) + 2 KJ (in 8 l) = HgJ_2 niedergeschlagen + 2 KCl gelöst... + 41·02.

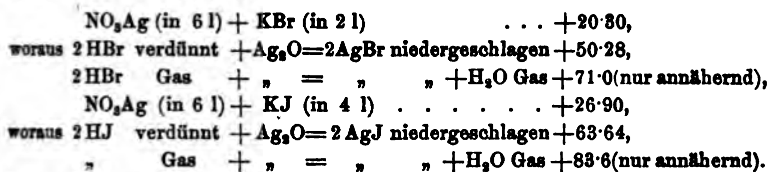
Zieht man die Menge des gelöst bleibenden Jodquecksilbers in Rechnung, so wird obige Zahl = 41·32, woraus

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 2. — (2) Hinsichtlich der Bezeichnungsweise siehe Jahresber. f. 1871, 103. — (3) Compt. rend. 67, 308; Chem. Centr. 1873, 679. — (4) Bezüglich der Wärmeeinheit siehe S. 76, (3).



$HgO + 2\,HJ$ verdünnt $= HgJ_2$ fest . . . . $+ 60{\cdot}24$.
NO_3Ag (in 6 l) $+ KCl$ (in 2 l) . . . . $+ 15{\cdot}67$,
$2\,NO_3H$ verdünnt $+ K_2O$ verdünnt . . . . $+ 27{\cdot}66$,
$2\,NO_3Ag$ (in 4 l) $+ K_2O$ (in 4 l) . . . . $+ 17{\cdot}32$,
woraus $2\,NO_3H$ verdünnt $+ Ag_2O$ niedergeschlagen . . $+ 10{\cdot}34$,
$2\,HCl$ „ $+$ „ „ . . $+ 41{\cdot}20$,
$2\,HCl$ Gas $+$ „ „ $= 2\,AgCl + H_2O$ Gas . . $+ 56{\cdot}8$;

aber die letztere Ziffer ist nur annähernd richtig, da der physikalische Zustand des Chlorsilbers, wie Stas (1) gezeigt hat, sich mit den Bedingungen der Fällung und namentlich des Trocknens ändert; Aehnliches gilt für das Silberoxyd.

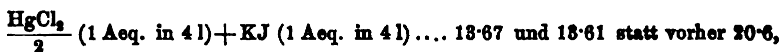


NO_3Ag (in 6 l) $+ KBr$ (in 2 l) . . . $+ 20{\cdot}30$,
woraus $2\,HBr$ verdünnt $+ Ag_2O = 2\,AgBr$ niedergeschlagen $+ 50{\cdot}28$,
$2\,HBr$ Gas $+$ „ $=$ „ „ $+ H_2O$ Gas $+ 71{\cdot}0$ (nur annähernd),
NO_3Ag (in 6 l) $+ KJ$ (in 4 l) . . . . $+ 26{\cdot}90$,
woraus $2\,HJ$ verdünnt $+ Ag_2O = 2\,AgJ$ niedergeschlagen $+ 63{\cdot}64$,
„ Gas $+$ „ $=$ „ „ $+ H_2O$ Gas $+ 83{\cdot}6$ (nur annähernd).

Eine Vergleichung der aufgeführten Zahlen lehre, daſs die gegenseitige Verdrängung der Halogene im Allgemeinen keine Wärmewirkungen hervorbringe, welche constant oder doch wenigstens Vielfache einer gemeinschaftlichen Constante seien. Eine annähernde Constante bestehe dagegen für die Salze der Alkalimetalle und für die sauren Chloride, Bromide und Jodide gewisser Metalloïde oder organischen Verbindungen, welche Körper mit den Wasserstoffsäuren selbst vergleichbar seien. — Die Theilung einer alkalischen Base, z. B. Kali, zwischen 2 Wasserstoffsäuren in einer Lösung, kann nach thermochemischen Grundsätzen nicht vorausgesehen werden, da die Bildung eines alkalischen Chlorids, Bromids, Jodids die gleiche Wärmemenge entwickelt. Hier können die umgekehrten Reactionen eintreten je nachdem man abdampft oder niederschlägt. Nach angestellten Versuchen verdrängt beim Abdampfen ein Ueberschuſs von Jodwasserstoffsäure fast vollständig die beiden anderen Säuren; auch überschüssige Bromwasserstoffsäure verdrängt beinahe vollständig die Chlorwasserstoffsäure. Allein die Verdrängungen

(1) Jahresber. f. 1871, 339.

sind nicht vollständig, wenn man gleiche Aequivalente anwendet. Dagegen verdrängt selbst ein beträchtlicher Ueberschufs von Chlorwasserstoff (7 Aeq.) nur einen Bruchtheil eines Aequivalents Bromwasserstoffsäure. Wenn man concentrirte Chlorwasserstoffsäure zu einer gesättigten Lösung von Jodkalium setzt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von Chlorkalium, der nur Spuren von Jod enthält. Nach Berthelot theilt hierbei die Chlorwasserstoffsäure zuvörderst die Base mit der Jodwasserstoffsäure, hierauf bemächtigt sich die wasserfreie Chlorwasserstoffsäure, welche in concentrirten Lösungen beständig ist (1), des Wassers, welches das entstandene Chlorkalium gelöst enthält, und schlägt letzteres nieder (2) u. s. w. — Berthelot (3) setzt ferner in einem gelegentlichen Nachtrag :

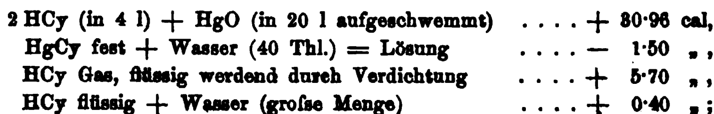


$\frac{HgCl_2}{2}$ (1 Aeq. in 4 l) + KJ (1 Aeq. in 4 l) .... 13·67 und 13·61 statt vorher 20·6,

folglich HJ gelöst + $\frac{HgO}{2}$ niedergeschlagen .... 28·0.

Zwischen der Bildung des festen Quecksilberchlorids und derjenigen des festen Jodids vermittelst der gelösten Hydrate besteht demnach der Unterschied 12·1, während er für Kaliumjodid und -chlorid nur 1·1 beträgt und sich für Silberjodid auf 11·2 erhebt, welcher Werth auf 8·4 zurückgehen würde, wenn man auf die ersten Augenblicke der Niederschlagung bezöge. Die Bildung des krystallisirten Quecksilberjodids überragt daher vom thermischen Gesichtspunkt diejenige aller anderen bekannten Jodide.

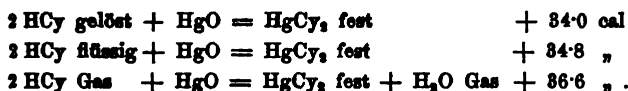
Berthelot (4) hat die *Bildung einiger Cyanide thermisch* untersucht :



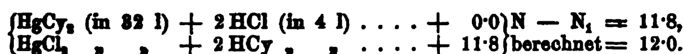
2 HCy (in 4 l) + HgO (in 20 l aufgeschwemmt)	....	+ 30·96 cal,
HgCy fest + Wasser (40 Thl.) = Lösung	....	— 1·50 „ ,
HCy Gas, flüssig werdend durch Verdichtung	....	+ 5·70 „ ,
HCy flüssig + Wasser (grofse Menge)	....	+ 0·40 „ ;

daraus folgt :

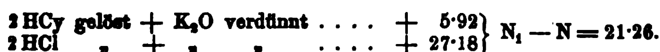
(1) Vgl. diesen Bericht S. 41. — (2) Vgl. diesen Bericht S. 85. — (3) Compt. rend. 77, 974. — (4) Compt. rend. 77, 388; Chem. Centr. 1873, 684.


2 HCy gelöst + HgO = $HgCy_2$ fest + 34·0 cal
2 HCy flüssig + HgO = $HgCy_2$ fest + 34·8 „
2 HCy Gas + HgO = $HgCy_2$ fest + H_2O Gas + 36·6 „ .

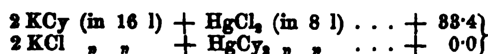
Die Bildung des gelösten Cyanquecksilbers entwickelt + 12·06 cal mehr als die des Chlorquecksilbers und folglich wird in verdünnter Lösung Quecksilberchlorid vollständig durch Cyanwasserstoff zersetzt; der Versuch ergab :


{$HgCy_2$ (in 32 l) + 2 HCl (in 4 l) . . . . + 0·0}N — N_1 = 11·8,
{$HgCl_2$ „ „ + 2 HCy „ „ . . . . + 11·8} berechnet = 12·0.

Umgekehrt zersetzt verdünnte Chlorwasserstoffsäure vollständig das gelöste Cyankalium, denn :


2 HCy gelöst + K_2O verdünnt . . . . + 5·92}
2 HCl „ + „ „ . . . . + 27·18} N_1 — N = 21·26.

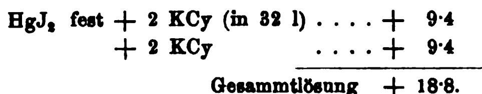
Dagegen zerlegt concentrirte Chlorwasserstoffsäure das Cyanquecksilber und zwar nach Berthelot in Folge der in der Lösung enthaltenen oder unter dem Einflufs der Wärme wasserfreien Salzsäure (1), die für 1 Mol. eine um 6 bis 7 cal gröfsere Energie besitze als das Hydrat. Diese entgegengesetzte Reaction könne nicht vorausgesehen werden, wenn man, wie diefs von verschiedenen Seiten geschehe, nur die Wärme berücksichtige, welche beim Verdünnen der concentrirten Säure mit viel Wasser frei wird. Das Chlorwasserstoffgas verdrängt in der Kälte aus dem Cyanquecksilber das Cyanwasserstoffgas und es entbinden sich dabei + 5·2 cal für 1 Mol. Säure. Berthelot hat noch folgende Wärmeentwickelungen beobachtet :


2 KCy (in 16 l) + $HgCl_2$ (in 8 l) . . . + 33·4}
2 KCl „ „ + $HgCy_2$ „ „ . . . + 0·0}

berechnet : (N — N_1) — (N' — N'_1) = (13·6 — 3·0) — (9·5 — 15·5) = + 16·6 cal für 1 Mol. Säure und für die obigen 2 Mol. 2 . 16·6 = 33·2.

Es zeige sich hier ein entscheidender Fall für die Fehlerhaftigkeit der behaupteten Thermoneutralität der Salze. Unter Bildung eines Doppelsalzes findet die Lösung unter beträchtlicher Wärmeentwickelung statt bei :

(1) Siehe Berthelot, diesen Bericht S. 41.



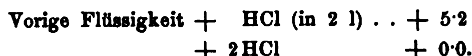
HgJ_2 fest + 2 KCy (in 32 l) . . . . + 9·4
+ 2 KCy . . . . + 9·4
Gesammtlösung + 18·8.

Diese Bildung von Doppelcyaniden zeigt sich noch klarer in folgendem Versuch :



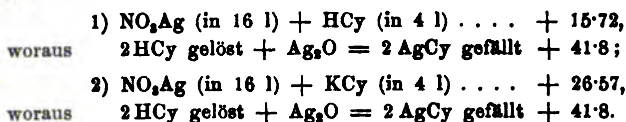
$HgCy_2$ (32 l) + 2 KCy (in 8 l) . . . + 11·6.

Verdünnte Chlorwasserstoffsäure erzeugt in vorstehender Flüssigkeit KCl und HCy :



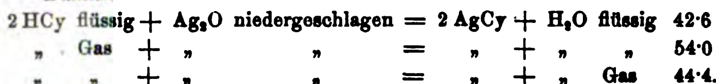
Vorige Flüssigkeit + HCl (in 2 l) . . + 5·2
+ 2 HCl + 0·0.

Bezüglich des Silbercyanids wurden folgende Versuche angestellt :



1) NO_3Ag (in 16 l) + HCy (in 4 l) . . . . + 15·72,
woraus 2 HCy gelöst + Ag_2O = 2 AgCy gefällt + 41·8 ;
2) NO_3Ag (in 16 l) + KCy (in 4 l) . . . . + 26·57,
woraus 2 HCy gelöst + Ag_2O = 2 AgCy gefällt + 41·8.

Danach ist



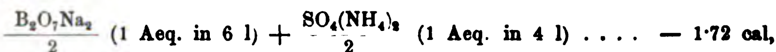
2 HCy flüssig	+	Ag_2O niedergeschlagen	=	2 AgCy	+	H_2O	flüssig	42·6
„ Gas	+	„ „	=	„	+	„	„	54·0
„ „	+	„ „	=	„	+	„	Gas	44·4.

Ferner entwickelt unter Bildung eines Doppelcyanids :



KCy (in 4 l) + AgCy niedergeschlagen + Wasser (20 l) . . . . + 5·6 cal.

Berthelot (1) theilt einige thermochemische Bestimmungen mit. Von den zahlreichen Versuchswerthen von Favre und Valson (2) stimmt nur die gefundene Wärmewirkung, — 1·16 cal, für die Einwirkung von gelöstem *Natriumborat* auf gelöstes *Ammoniumsulfat* nicht mit der Seinigen (3), — 2·25 cal, bei 22° gefundenen. Berthelot fand nun :



$\frac{B_4O_7Na_2}{2}$ (1 Aeq. in 6 l) + $\frac{SO_4(NH_4)_2}{2}$ (1 Aeq. in 4 l) . . . . — 1·72 cal,

welche Abweichung den der Ungleichheit der Temperaturen zuzuschreibenden Einflufs nicht überschreitet. Die umgekehrte Combination :

(1) Compt. rend. 77, 971. — (2) Gelegentlich der S. 90 besprochenen Arbeit. — (3) Jahresber. f. 1871, 96.

$$\frac{B_2O_7(NH_4)_2}{2} + \frac{SO_4Na_2}{2} \ldots \quad - 0{\cdot}5,$$

mithin der Unterschied der beiden Säuren bei ihrer Vereinigung mit Ammoniak $K_1 - K = - 0{\cdot}5 + 1{\cdot}7 = 1{\cdot}2 = (N - N_1) - (N' - N_1')$, wofür die Neutralisationswärmen ergeben : $(11{\cdot}6 - 8{\cdot}9) - (15{\cdot}8 - 14{\cdot}5) = 2{\cdot}7 - 1{\cdot}3 = 1{\cdot}4$, welcher Werth mit dem vorhergehenden in genügender Uebereinstimmung steht, wie auch der Werth von Favre und Valson 1·5. — Berthelot hat Sich gefragt, ob vielleicht eine allmähliche *Bildung der Borate* eine Rolle spiele. Er fand :

$$\frac{B_2O_7Na_2}{2} \text{ (1 Aeq. in 6 l)} + HCl \text{ (1 Aeq. in 4 l)} \ldots 2{\cdot}18$$

$$BO_3 \text{ (1 Aeq. in 4 l)} + NaCl \text{ (1 Aeq. in 6 l)} \ldots 0{\cdot}08$$

$$K_1 - K = 2{\cdot}13 - 0{\cdot}08 = 2{\cdot}05 = N - N_1,$$

wofür die unmittelbaren Neutralisationsversuche des Natrons mit Borsäure und Chlorwasserstoffsäure für gleichen Concentrationsgrad ergeben : $N - N_1 = 13{\cdot}7 - 11{\cdot}6 = 2{\cdot}1$. Die Sättigung des Natrons durch die Borsäure erreicht also sofort ihre Grenze wie durch die anderen Säuren.

Berthelot (1) fand keine thermischen Verschiedenheiten zwischen dem geschmolzenen entwässerten und dem im kalten luftleeren Raum entwässerten *Natriumacetat* und *Kaliumacetat* :

$C_2H_3NaO_2$ in der Luftleere getrocknet + 50 Thl. Wasser bei 7°	4·08 cal
Vorstehende Lösung + HCl (1 Aeq. in 2 l)	0·85
$C_2H_3NaO_2$ geschmolzen + 50 Thl. Wasser bei 7°	4·23
Vorstehende Lösung + HCl (1 Aeq. in 2 l)	0·85
$C_2H_3NaO_2 + 3\,H_2O$ bei gleicher Verdünnung d. Lösung + HCl (1 Aeq. in 2 l)	0·85
$C_2H_3KO_2$ in der Luftleere getrocknet + Wasser	3·27
" geschmolzen + "	3·21.

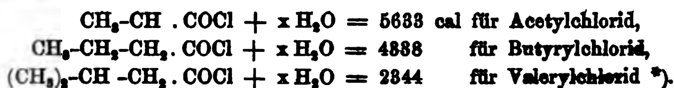
Die Versuchsergebnisse von Reischauer (2), wonach das geschmolzene Natriumacetatanhydrid an der Luft unter Aufnahme bis zu 14 Aeq. Wasser zerfließt zu einer übersättigten Lösung, das im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknete aber ohne wesentliche Aenderung des Ansehens nur drei Mole-

(1) Compt. rend. 77, 975. — (2) Jahresber. f. 1860, 51.

küle Krystallwasser wieder aufnimmt, erklärt Berthelot dahin, dafs die Entwässerung in der Luftleere nur sehr langsam vor sich geht und die geringste Spur von eingeschlossenem Acetathydrat die Unmöglichkeit der Bildung einer übersättigten Flüssigkeit bedinge, welche höchst wahrscheinlich vorwiegend Acetatanhydrid enthalte.

B. Louguinine (1) hat die *bei Bildung von Kalium- und Natriumacetat sowie von Kalium- uud Natriumtrichloracetat frei werdenden Wärmemengen* bestimmt behufs Erkennung des Einflusses der in das Säuremolekül eingetretenen Haloïdatome. Die angewandten Alkalilösungen waren 0·75 bis zweiprocentig und zersetzten die Trichloressigsäure nicht. Die beim Lösen in Wasser frei werdende Wärme hat betragen : für reine Essigsäure (Schmelzp. 16·5°, Siedep. 118°) 369 cal, für reine Trichloressigsäure 2900 cal. Beim Lösen von Essigsäure in Aetzkali sind gefunden worden 13499 cal, in Aetznatron 13468 cal; beim Lösen von Trichloressigsäure in Aetzkali 14235 cal, in Aetznatron 14166 cal. Folglich ist die bei Bildung von Kali- und Natronsalzen frei werdende Wärmemenge nicht blofs durch den Typus oder die Constitution der Säure bedingt, sondern auch durch die darin enthaltenen Elemente.

B. Louguinine (2) hat die *Wärmentwickelung bei der Zersetzung der Chloranhydride einiger fetter Säuren* mit Wasser und Kalilösung bestimmt und stellt folgende Ergebnisse zusammen :



CH_3-CH . COCl + x H_2O = 5633 cal für Acetylchlorid,
CH_3-CH_2-CH_2 . COCl + x H_2O = 4838 für Butyrylchlorid,
$(CH_3)_2$-CH -CH_2 . COCl + x H_2O = 2344 für Valerylchlorid *).

*) Aus gewöhnlicher Valeriansäure oder Dimethylessigsäure.

Für das aus der durch Oxydation des Amylalkohols erhaltenen Valeriansäure dargestellte Valerylchlorid wurden 2773 cal gefunden.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 563 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 20, 342 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1461.

Berthelot (1) hat die *Verbrennungswärme der Ameisensäure* CH_2O_2 bestimmt. Die angewandte Säure schmolz bei + 8·6°; die Auflösung von 1 Mol. der festen Säure in Wasser entwickelt — 2·35 cal (2), die der flüssigen + 0·076 cal. Die Neutralisation der Säure mit Kali entwickelt + 13·07 cal. Die Zersetzung der Ameisensäure CH_2O_2 durch Schwefelsäure zu Kohlenoxyd CO und Wasser H_2O in der Kälte entwickelte + 1·38 cal, oder umgekehrt bei der Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser werden + 1·38 cal gebunden. Hiernach berechnet sich die Verbrennungswärme der Ameisensäure zu 68 bis 70 cal. Diese Gröfse wurde auch direct ermittelt durch Oxydation der Ameisensäure durch Kaliumpermanganat in der Kälte und bei Gegenwart von Kaliumcarbonat, durch darauf folgenden Zusatz eines kleinen Ueberschusses von mit Schwefelsäure vermischter Oxalsäure, wodurch sich das vorher niedergeschlagene braune Oxyd des Mangans von veränderlicher Zusammensetzung wieder löst, und durch Oxydation des Oxalsäureüberschusses durch aus einer getheilten Bürette zufliefsendes Permanganat. Aus der Summe der Wärmeentwickelungen bei diesen Operationen zusammen mit der Beobachtung, dafs


$C_2H_2O_4$ gelöst + O = 2 CO_2 gelöst + H_2O . . . 78·7 cal,


$C_2H_2O_4$ fest + O = 2 CO_2 gasförmig + H_2O flüssig . . 60·2 cal

entwickelt, und andererseits die Bildung von O_5 aus $Mn_2O_8K_2$ bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von Schwefelsäure von der Wärmeentwickelung + 46·9 cal begleitet ist, berechnet sich die Verbrennungswärme der Ameisensäure zu 69·9 cal in Uebereinstimmung mit der obigen Zahl, aber abweichend von der Thomsen'schen (3) Zahl 60·193 cal.

Berthelot (4) hat die schon besprochenen (5) thermochemischen Untersuchungen der *Vertheilung einer Base zwischen*

(1) Compt. rend. 86, 1433 bis 1441; Bull. soc. chim. [2] 30, 105; im Ausz. als Corresp. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 828 u. Chem. Centr. 1878, 609. — (2) Bezüglich der Wärmeeinheit siehe S. 76, (3). — (3) Jahresber. f. 1873, 68. — (4) Ann. chim. phys. [4] 29, 94, 289, 433; 30, 145, 433, 456. — (5) Jahresber. f. 1872, 90.

mehreren Säuren in Lösungen ausführlicher mitgetheilt. Derselbe (1) giebt auch einen etwas eingehenderen Bericht über *wasserfreies Kaliumdisulfat* und die *Lösungswärme des Schwefelsäureanhydrits* (2). Weiter hat Berthelot (3) einen Vergleich angestellt zwischen den Wärmeentwickelungen bei der *Bildung fester Salze* der *Pikrinsäure* (4), der *Chlorwasserstoffsäure*, der *Salpetersäure*, der *Schwefelsäure*, der *Essigsäure* und der *Benzoësäure*. Die Einzelbeobachtungen bezüglich der Neutralisationswärmen in Lösung und der Lösungswärmen sind theilweise schon in den letzten Jahresberichten mitgetheilt. Folgende Tabelle vergleicht die Bildungswärmen der Pikrate und Benzoate für den flüssigen und für den festen Zustand der Salze und ihrer Componenten :

	Kali-		Natron-		Ammoniak-	
	Pikrat	Benzoat	Pikrat	Benzoat	Pikrat	Benzoat
Säure gelöst, Base gelöst, Salz gelöst	13·7	13·6	13·8	13·5	12·7	12·2
„ fest, „ „ , „ „	6·6	7·1	6·7	7·0	5·6	5·7
„ gelöst, „ „ , „ fest	23·7	15·1	20·2	12·7	21·4	14·9
„ fest, „ „ , „ „	16·6	8·6	13·1	6·2	14·3	8·4
„ „ , „ fest, „ „	29·1	21·1	22·9	16·0	22·9	17·0.

Nachfolgende Zusammenstellung giebt die Wärmeentwickelungen bei der Umwandlung von fester Säure und fester Base in festes Salz :

	Kaliumsalz	Natriumsalz
Sulfat	40·6	34·7
Acetat	21·9	18·5
Benzoat	22·5	17·4
Pikrat	30·5	24·3.

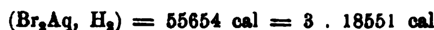
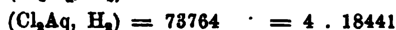
Die Hauptergebnisse von J. Thomsen's thermochemischen Untersuchungen über die Affinität des *Sauerstoffs* zu *Chlor, Brom, Jod* (5) und zu *Schwefel, Selen, Tellur* (6) sind schon

(1) Ann. chim. phys. [4] **30**, 442. — (2) Siehe Jahresber. f. 1872, 85 bis 89. — (3) Ann. chim. phys. [4] **29**, 328 bis 350. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1871, 86. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 429 bis 435; Chem. Centr. 1873, 489. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 528; Chem. Centr. 1873, 506.

in der im vorigen Jahrgang (1) mitgetheilten Zusammenstellung enthalten.

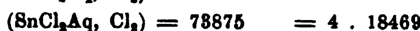
Heinr. Baumhauer (2) hat nach dem Erhitzen einer Lösung von chlors. Kali mit Brom und Eindampfen kein broms. Kali nachweisen können, auch nachdem vorher wenig Salpetersäure zugesetzt worden war, wodurch beim Jod die Bildung von jods. Kali begünstigt wird. Danach scheint Ihm die *Verwandtschaft zwischen Brom und Sauerstoff*, in Uebereinstimmung mit den thermochemischen Messungen von Thomsen (3), wirklich geringer zu sein als diejenige zwischen *Chlor und Sauerstoff*.

J. Thomsen (4) führt im Anschlufs an Seine (5) frühere Mittheilung über die *gemeinschaftliche Affinitätsconstante* noch die Wärmeentwickelungen bei folgenden Reactionen auf :

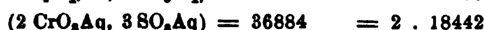
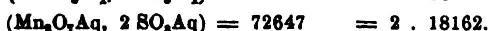

$(Br_2Aq, H_2) = 55654$ cal $= 3 . 18551$ cal

$(Cl_2Aq, H_2) = 73764 = 4 . 18441$

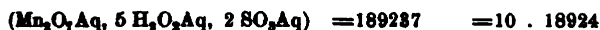
$(H_2O_2Aq, H_2) = 91675 = 5 . 18335$;


$(Hg_2Cl_2, Aq, Cl_2) = 37075 = 2 . 18537$

$(2 FeCl_2Aq, Cl_2) = 54810 = 3 . 18270$

$(SnCl_2Aq, Cl_2) = 73875 = 4 . 18469$

$(SO_2Aq, Cl_2) = 73907 = 4 . 18477$;


$(2 FeSO_4Aq, O, SO_3Aq) = 36800 = 2 . 18400$

$(2 CrO_3Aq, 3 SO_2Aq) = 36884 = 2 . 18442$

$(Mn_2O_7Aq, 2 SO_3Aq) = 72647 = 2 . 18162$.


$(Mn_2O_7Aq, 5 H_2O_2Aq, 2 SO_3Aq) = 189237 = 10 . 18924$

$(Mn_2O_7Aq, 5 H_2O_2Aq, 2 Cl_2H_2Aq) = 182177 = 10 . 18218$.

Bei den beiden letzten Reactionen entwickeln sich 10 Atome oder 5 Moleküle Sauerstoff und die Wärmeentwickelung beträgt das zehnfache des Werthes der fraglichen Constante.

J. Thomsen (6) begründet Seine Prioritätsansprüche bezüglich einiger *Grundsätze der Thermochemie* gegenüber Berthelot durch eine vergleichende Zusammenstellung von

(1) Jahresber. f. 1872, 65 bis 67. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 598. — (3) Jahresber. f. 1872, 65. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 239. — (5) Jahresber. f. 1872, 95. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 423.

späteren Sätzen des Letzteren mit Seinen (1) entsprechenden früheren.

Berthelot (2) weist darauf hin nach, dafs Seine zwei Hauptgrundsätze weder im Ausdruck noch in ihren Folgerungen mit denen von Thomsen zusammenfallen. Derselbe bemerkt bei dieser Gelegenheit, dafs Thomsen nach und nach die hauptsächlichsten französischen (3) Gelehrten, welche sich mit Thermochemie beschäftigt haben, angegriffen hat, und zwar in einem Stil, welcher unter Gelehrten, die sich gegenseitig achten, nicht üblich sei.

J. Moutier (4) entwickelt für die *Transformationswärme* eines Körpers, welcher bei derselben Temperatur in zwei verschiedenen Zuständen erscheinen kann und in diesen zwei verschiedene Dampfspannungen besitzt, eine Beziehung, wonach die Transformationswärme gleich der Differenz der Verdampfungswärme ist. Derselbe erläutert diese Beziehung an einer Lösung, einer Schmelzung, einer Allotropie. — J. Moutier (5) kommt zu dem Schlufs, dafs die von dem nämlichen Körper in zwei verschiedenen Zuständen bei derselben Temperatur ausgesandten *Dämpfe* im Allgemeinen verschiedene physikalische Eigenschaften besitzen.

J. Myers (6) hat Versuche über die *Dissociation des rothen Quecksilberoxyds* im oxydulfreien Zustande angestellt. Das Quecksilberoxyd wurde in einer Glasröhre erhitzt, welche mit einer Geifsler'schen Pumpe in Verbindung stand, wodurch die Röhre luftleer gemacht und der Druck des beim Erwärmen entwickelten Gases gemessen werden konnte. Bei 150° erreicht die Spannung bald 2 mm und bleibt bei einstündigem Erhitzen constant sowie beim Erhitzen auf 240°; bei 293° überschreitet

(1) Jahresber. f. 1853, 30; f. 1854, 29. — (2) Bull. soc. chim. [2] **19**, 485. — (3) Thomsen hat Seine Angriffe nicht auf Franzosen beschränkt, wie z. B. Jahresber. f. 1870, 74; f. 1871, 47, 48 darthun. — (4) Compt. rend. **76**, 365; Chem. Centr. 1873, 382; Phil. Mag. [4] **45**, 236. — (5) Compt. rend. **76**, 1077; im Ausz. Instit. 1873, 147. — (6) Deutsch. ch. Ber. Ges. 1873, 11 bis 16; Chem. News **27**, 110.

dieselbe nicht 2·5 mm, bei 350° erreicht sie 8 mm; aber oberhalb dieser Temperatur gegen 400° hat die Spannung des entwickelten Sauerstoffs keine obere Grenze mehr, sie wächst beständig, wenn auch langsam mit der Dauer des Versuchs, bei 400° erreichte sie nach und nach 16 mm bei fünfstündigem Erhitzen, bei 560° 343 mm nach $7^1/_4$ Stunden. Myers deutet Seine Ergebnisse folgenderweise: Die Dissociation des Quecksilberoxyds ist bis zu einer bestimmten Temperatur normal, nur daſs beim Erkalten, sei dieses schnell oder langsam, keine Abnahme der Spannung des Sauerstoffs eintritt. Wird diese Temperatur überschritten, so wird kein Spannungsmaximum erreicht, weil die getrennten Moleküle gröſsere Bewegung erlangt haben, als zu ihrer Verbindung dienlich ist.

H. Debray (1) hält diese Schluſsfolgerungen von Myers nicht für gerechtfertigt. Um die Gesetze der Dissociation des rothen Quecksilberoxyds zu erforschen, müsse man dasselbe in einem Raum von an allen Punkten gleicher Temperatur erhitzen und für jede Temperatur das Spannungsmaximum von Sauerstoff und Quecksilberdampf bestimmen. Wenn sich bei den Versuchen von Myers unterhalb und oberhalb 350° der Sauerstoff nicht wieder mit dem Quecksilber verbunden habe, so liege der Grund in der Verdichtung des Quecksilbers an den kalten Wänden des Apparats. Die angestellten Versuche bestätigten nur, daſs die Zersetzung des Quecksilberoxyds keineswegs gehindert wird durch die Vergröſserung des Drucks des Sauerstoffs, wenn man das entbundene Quecksilber der Einwirkung dieses Gases entziehe. — Auch könne man nicht zugeben, daſs bei den Versuchen von Wurtz (2) die Dissociation des *Phosphorpentachlorids* durch die Gegenwart von überschüssigem Trichlorid verhindert worden sei, sie könne sich durch die Gegenwart des letzteren trägen Gases nur verlangsamt haben, und aus den betreffenden Versuchen gehe nicht hervor, daſs man bei hinreichendem Erhitzen der Mischung auf eine constante Temperatur nicht die

(1) Compt. rend. **77**, 123. — (2) Vgl. S. 18.

der normalen Dissociation entsprechende Dampfdichte finden würde.

L. Joulin (1) hat die *Zersetzung von Metallcarbonaten durch Wärme* untersucht. Die Carbonate wurden mehrere Stunden vermittelst eines Oelbades in einem Glasrohr erwärmt, welches durch 2 rechtwinkelig angeschmolzene Röhren mit einem Manometer und mit einer Quecksilberluftpumpe in Verbindung stand. Das *Mangancarbonat* zersetzt sich sehr merklich bei 70°. Bis zu 200° zeigen sich die für die Dissociation bezeichnenden Erscheinungen, z. B. bei 150° eine constante Spannung von 215 mm. Diese Grenzspannung scheint mit der Temperatur abzunehmen und war bei 200° etwas geringer als bei 150°. Von 250° bis 300° wuchs die Spannung der Kohlensäure beständig bis zu 2 atm und während des Abkühlens war die Wiederabsorption sehr gering, woraus sich der Beginn der vollständigen Zersetzung vermuthen läfst. Auch bräunte sich der Körper über 200° durch Bildung von Sesquioxyd unter Reduction von wenig Kohlensäure zu Kohlenoxyd. Ferner ergab das Mangancarbonat bei einem erstmaligen Erwärmen auf 100° eine Kohlensäurespannung von 315 mm, und nachdem weiter auf 150° und 200° erhitzt worden war bei erneuertem Erwärmen auf 100° von nur 139 mm, bei einem drittmaligen Erwärmen auf 100° von 145 mm, ohne dafs während dieser Operationen eine Auspumpung stattgefunden hatte. Joulin erklärt diese Erscheinung durch molekulare Aenderungen des Mangancarbonats beim Erhitzen. Läfst man die Temperatur des Oelbades rasch steigen, so kann die Gasspannung mehr als den doppelten Betrag (489 mm) derjenigen erreichen, welche sich nach längerem Erwärmen herstellt (215 mm). Diese Ueberhebung der Spannung während des Anwachsens der Temperatur entsteht nicht, wenn der Körper schon mehreremal erhitzt worden war. Unter Hinblick auf einen vorläufigen Versuch, welcher bei geringerer Menge der

(1) Bull. soc. chim. phys. [2] **19**, 345; Compt. rend. **76**, 1588; Chem. News **27**, 211; vorläuf. Mitth. Ann. chim. phys. [4] **30**, 276.

angewandten Substanz auch eine geringere Spannung lieferte, läfst Joulin einen Einflufs der Oberfläche zu. — Der Erforschung der Zersetzung des Silbercarbonats ging die Beobachtung des Verhaltens des *Silberoxyds* voraus, dessen Sauerstoffspannung bis 250° unterhalb 15 mm bleibt. Die Zersetzung des *Silbercarbonats* war weniger glatt als diejenige des Mangancarbonats. Bei 150° blieb die Spannung auf 125 mm stehen. Bei einem anderen Versuch war nach dem Erwärmen auf 125°, 175°, 200°, 225° die Wiedervereinigung während des Erkaltens null oder sehr schwach. Die Ueberhebung der Spannung während des Anwachsens der Temperatur zeigte sich erst bei 200° und weniger bedeutend. — Die Versuche mit *Bleicarbonat*, natürlichem Cerusit, ergaben eine Kohlensäurespannung, welche bis 150° unterhalb 30 mm lag, sich bei 250° bis 75 mm erhob und bis 300° rasch wuchs, wo bei eintretender vollständiger Zersetzung dieselbe in $2^1/_2$ Stunden 2 atm betrug. — Aus allen diesen Versuchen erhellt auch die *äufserst leichte Zersetzbarkeit der Metallcarbonate*, welche die analytischen Ergebnisse, auf welche H. Rose (1) Seine Theorie der *Hydrocarbonate* gestützt hat, nur mit grofser Vorsicht anzunehmen anbefiehlt.

A. F. Weinhold (2) hat behufs Prüfung der Anwendbarkeit der von Lamy (3) vorgeschlagenen Dissociations-Thermometer und -Pyrometer (4) Beobachtungen über *Dissociationsspannungen* der von Letzterem angewandten Verbindungen angestellt. Beim *Chlorcalciumammoniak* erforderte der Eintritt des Gleichgewichtszustands bei irgend einer Temperatur zwischen 0° und 40° so lange Zeit, dafs schon aus diesem Grunde eine Verwendung der Dissociation zu Temperaturmessungen unstatthaft erscheint. Die graphische Darstellung der Beobachtungen ergab für steigende und fallende Temperatur ganz verschiedene Curven. Beim *Calciumcarbonat* bewirkte eine Kohlensäureentziehung an-

(1) Jahresber. f. 1851, 300 bis 306; f. 1852, 305 bis 311. — (2) Programm der höheren Gewerbschule zu Chemnitz, Ostern 1878, S. 34 bis 38; Pogg. Ann. 149, 217 bis 225. — (3) Jahresber. f. 1869, 134 f. 1870, 137. — (4) Vgl. S. 52.

fangs eine Druckvergröfserung und erst bei weiterer Fortsetzung eine Druckabnahme. Der beobachtete Druck war in allen Fällen weit gröfser als bei Debray (1), auch zeigten sich plötzliche Verzögerungen im Anwachsen des Drucks oder abwechselndes Ab- und Zunehmen desselben ohne merkliche Temperaturschwankungen.

Die Untersuchung von A. Michaelis und O. Schifferdecker (2) über Dissociation des *Vierfach-Chlorschwefels* ist bei diesem besprochen.

H. C. Dibbits (3) hat die schon früher besprochenen Versuche über *Dissociation der Ammoniumsalze in wässeriger Lösung* ausführlich mitgetheilt (4).

Nach H. C. Dibbits (5) beginnt die an der sauren Reaction der sich im Halse des Gefäfses condensirenden Dämpfe erkennbare *Zersetzung einer siedenden Chlorcalciumlösung*, wenn die Concentration einen Siedepunkt von 148° bedingt, was bei der ungefähren Zusammensetzung $CaCl_2 + 4 H_2O$ der Fall ist. Beim Destilliren in einer Retorte liefs sich die saure Reaction des Destillats erst bei einem Siedepunkte von 160° erkennen, offenbar weil die ersten Antheile von Chlorwasserstoff sich in dem am oberen Theil der Retorte condensirenden Wasser lösen und von da wieder in die Retorte zurückfallen. — Die *Siedepunkte* verschieden concentrirter *Chlorcalciumlösungen* fand Dibbits in ziemlich guter Uebereinstimmung mit den von Legrand (6) bekannt gemachten Ergebnissen.

A. Horstmann (7) entwickelt eine Theorie der Dissociation.

W. Thomson (8) hat zuerst auf eine Folgerung aus den Lehren der mechanischen Wärmetheorie aufmerksam gemacht, nach welcher die ganze Welt durch die Gesammtheit aller Naturprocesse fortwährend einem Grenzzustande zugeführt wird, nach dessen Erreichung jede weitere Veränderung unmöglich ist. Ruhe und

(1) Jahresber. f. 1867, 85. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 998. — (3) Pogg. Ann. **150**, 260 bis 295. — (4) Jahresber. f. 1872, 28. — (5) Arch. neerland. **8**, 295. — (6) Ann. chim. phys. [1] **59**, 437. — (7) Ann. Chem. Pharm. **170**, 192 bis 210. — (8) Phil. Mag. [4] **4**, 304.

Tod herrschen dann überall, das Ende der Welt ist gekommen. R. Clausius (1) hat diese Folgerung in eine mathematische Form zu bringen gewufst, indem Er eine Gröfse bildete, die Entropie, welche bei allen Veränderungen in der Natur stets vergröfsert wird, die aber durch keine bekannte Naturkraft kleiner gemacht werden kann. Der Grenzzustand ist daher erreicht, wenn die Entropie der Welt so grofs als möglich geworden ist. Es können dann nur noch solche Vorgänge stattfinden, bei welchen die Entropie constant bleibt, z. B. stationäre Bewegungen (2), wie wir sie den kleinsten Theilchen eines Körpers von constanter Temperatur zuschreiben. Bei den Dissociationserscheinungen ist nach Horstmann die Ursache des Grenzzustandes dieselbe, er tritt ein, wenn die Entropie so grofs geworden, als es durch die in Betracht kommenden Veränderungen möglich ist. Das Problem sei daher gelöst, wenn man weifs, durch welche Umstände und in welcher Weise die Entropie bei den betreffenden Vorgängen verändert wird. Fasse man einen bestimmten Fall ins Auge, z. B. die Zersetzung eines gasförmigen Körpers in gasförmige Bestandtheile bei constantem Volum, so werde dabei die Entropie 1) durch den Verbrauch von Wärme zu chemischer Arbeit vermindert; 2) durch die Entfernung der Atome der zersetzten Moleküle von einander vermehrt; 3) durch das Auseinanderrücken der übrigen unzersetzten Moleküle, die noch denselben Raum gleichmäfsig erfüllen müssen, vermehrt; 4) und 5) vermindert dadurch, dafs die Zahl der Moleküle der beiden Zersetzungsproducte zunimmt und diese näher an einander gedrängt werden. Die Entropie werde nun am gröfsten sein, wenn möglichst viel Moleküle zersetzt, aber möglichst wenig Wärme verbraucht, und wenn aufserdem die Moleküle jedes der drei Gase möglichst weit von einander entfernt sind. Diefs kann im Allgemeinen nicht bei vollständiger Zersetzung der Fall sein, daher wird nur ein Theil zersetzt. Auf die näheren mathema-

(1) Pogg. Ann. 1865, **125**, 400. — (2) Siehe Clausius, Jahresber. f. 1870, 16; auch diesen Bericht S. 51.

tischen Entwickelungen und einzelnen Ausführungen kann hier nur verwiesen werden. Die seither vielfach (1) versuchte Erklärung der Dissociationserscheinungen durch die Annahme, dafs die Temperatur der einzelnen Moleküle von der Mitteltemperatur, die wir messen, verschieden sei, dafs überhaupt die zufälligen Umstände, unter denen sich ein Molekül eines dissociationsfähigen Körpers in einem gegebenen Augenblick befindet, die betreffende Reaction mehr in dem einen oder in dem andern Sinne begünstigen könne und dafs deshalb nicht alle Moleküle gleichzeitig dieselbe Veränderung erfahren können, verwirft jetzt Horstmann, wiewohl Er selbst (2) eine Zeit lang sie als Grundlage zum Ausbau einer Dissociationstheorie benutzen zu können glaubte. Namentlich lasse sich die Thatsache (3), dafs die Masse fester Körper auf den Grad der Dissociation ohne Einflufs sei, nicht in befriedigender Weise erklären. Auch bei den Dissociationserscheinungen werden es solche Zufälligkeiten sein, welche bei den einzelnen Molekülen nach und nach die betreffenden Reactionen ermöglichen und so das System schneller oder langsamer dem stationären Grenzzustande zuführen. Sei dieser aber erreicht, so werde er nicht durch Zufall erhalten, sondern trotz aller Zufälligkeiten nur durch das allgemeine Gesetz, welches in einem abgegrenzten Molekularsysteme wie in der ganzen Welt alle einzelnen Vorgänge beherrsche. Der

(1) Vgl. Alex. Naumann, Grundrifs der Thermochemie 1869, S. 55 ff; auch Jahresber. f. 1867, 81, 84; f. 1868, 73. — (2) Jahresber. f. 1868, 73. — (3) Dieser von H. Debray (Jahresber. f. 1867, 85; f. 1868, 75), A. Lamy (Jahresber. f. 1869, 134; f. 1870, 137), F. Isambert (Jahresber. f. 1868, 182; f. 1870, 263) und neuerdings von G. Wiedemann (Pogg. Ann. 1874, Jubelbd., 474; J. pr. Chem. [2] 9, 338) behaupteten Thatsache ist, wie Horstmann (a. a. O. S. 200) selbst bemerkt hat, von A. Weinhold (dieser Jahresber. S. 58 u. 113) widersprochen worden. Es wird derselben ferner widersprochen durch neuere Untersuchungen von Alex. Naumann (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1573) am Kupfervitriol und von K. Kraut (Gmelin-Kraut's Handb. der Chemie, 6. Aufl., I. Bd., 1. Abth., allgemeine u. physikalische Chemie, bearbeitet von Alex. Naumann) am Gyps, wonach sich bei festen Körpern mit theils gasförmigen theils festen Zersetzungsproducten eine für jede Temperatur constante Spannung überhaupt nicht beobachten läfst. *A. N.*

Zustand bleibe stationär, weil die Entropie nicht gröfser werden könne.

Elektrisch-chemische Untersuchungen.

F. Guthrie (1) verfolgte eine merkwürdige *Beziehung zwischen Wärme und Elektricität.* Eine glühende Eisenkugel, ein glühender Platindraht oder auch ein mit Alkohol, Aether oder Benzol getränkter und angezündeter Baumwollpfropf haben die Eigenschaft, einen elektrisirten Körper bei Annäherung auf 1 bis 3 Zoll zu entladen. Eisen und Platin entladen die negative Elektricität leichter als die positive, der Art, dafs es zwei (von Guthrie für das Eisen annähernd bestimmte) Temperaturgrenzen giebt, zwischen denen nur die negative entladen wird, während bei Erhitzung über die obere Grenze beide, bei Abkühlung unter die untere keine der beiden Elektricitäten entladen wird. Glühendes Glas leitet die Elektricität und wirkt etwas entladend auf das negative Fluidum. E. Douliot (2) bemerkt, dafs ein brennender Kohlencylinder sich umgekehrt wie Eisen und Platin verhält. Er entzieht sehr leicht die positive Elektricität, in sehr geringem Maafs die negative.

A. W. Bickerton (3) will Guthrie's Resultate durch heifse Luftströme erklären, welche die positive Elektricität leichter fortführten als die negative.

Der von Faraday (4) zuerst genauer untersuchte und benannte *diëlektrische Zustand,* in welchem sich Isolatoren zwischen

(1) Phil. Mag. [4] **46**, 257; im Ausz. Lond. R. Soc. Proc. **21**, 168; Phil. Mag. [4] **45**, 308; Chem. News **27**, 85; N. Arch. ph. nat. **48**, 347. — (2) Compt. rend. **77**, 1472. — (3) Phil. Mag. [4] **46**, 450. — (4) Experimental researches on electricity, 12[th] series, Phil. Trans. 1840; Pogg. Ann. **47**, 33. — Die Erscheinung ist theoretisch untersucht worden von W. Siemens (Jahresber. f. Physik von Zamminer f. 1857, 202), von Clausius (Abhandl. über die mechanische Wärmetheorie **2**, 135), Maxwell (Phil. Trans. 1865, 459), Helmholtz (Borchardt, Journ. f. Mathematik **72**, 57)

stark geladenen Leiterflächen befinden, und welcher auch mit du Moncel (1) als eine *condensirte elektrische Ausströmung* (éffluve électrique condensée) aufgefaſst werden kann, ist schon 1857 von W. Siemens (2) als Mittel zu chemischer Action erkannt und mittels eines dem Thénard'schen (3) mit Ausnahme der Elektrodensubstanz identischen Apparates zur Ozondarstellung benutzt worden. Houzeau's (4) und A. Thénard's (3) Versuche haben mehrere frühere Arbeiten in Erinnerung gebracht, namentlich Jean's (5) Entdeckung der Zersetzung der Kohlensäure. In den Händen von P. Thénard und A. Thénard (6) hat die Verwendung dieses physikalischen Hülfsmittels verschiedene neue chemische Wirkungen ergeben. Das aus Sümpfen aufsteigende Gas besteht hauptsächlich aus Sumpfgas und Kohlensäure zu ungefähr gleichen Theilen. Unter dem Einflusse der elektrischen Ausströmung nimmt dasselbe an Volum ab und eine klare ölige Flüssigkeit setzt sich in Tröpfchen ab. Der Inductionsfunken hingegen bringt in demselben Gasgemisch Volumvermehrung und durch Zersetzung des Sumpfgases Ausscheidung von Kohle hervor. Setzt man das durch den Funken modificirte Gemisch darauf der Ausströmung aus, so nimmt es mit doppelter Geschwindigkeit an Volum ab, unter Bildung des öligen Absatzes, dessen Analyse noch kein entscheidendes Resultat geliefert hat. Füllt man den Apparat mit 3 Vol. Wasserstoff und 1 Stickstoff, so erzeugt die elektrische Ausströmung Ammoniak, jedoch, wenn dasselbe nicht durch eine Säure neutralisirt wird, nur bis zu einem gewissen Concentrationsgrad. — Essigsäure wird durch die elektrische Ausströmung zersetzt, sie entwickelt Kohlenoxyd oder Sumpfgas und hinterläſst eine braune ölige, in Kali lösliche Flüssigkeit.

und Riecke (Pogg. Ann. Jubelbd. 321). Boltzmann hat jetzt die Diëlektricitätsconstante einiger Medien bestimmt (Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **67**, 17. — (1) Compt. rend. **76**, 1015; Chem. News **27**, 263. — (2) Pogg. Ann. **102**, 120. — (3) Jahresber. f. 1872, 126. — (4) Jahresber. f. 1870, 221; f. 1872, 125; Compt. rend. **76**, 1203. — (5) Compt. rend. **76**, 1015, 1082, 1203. — (6) Compt. rend. **76**, 517, 983, 1048.

Weitere Untersuchungen Derselben (1) ergaben: 1) dafs die elektrische Ausströmung auch durch den Wasserdampf hindurch stattfindet und ihn dabei zersetzt, 2) dafs auch Ammoniakgas zersetzt wird, aber in Abwesenheit eines Absorbenten nur bis zu einem gewissen Procentsatz, 3) dafs der Stickstoff bei Anwesenheit von Wasserdampf verschwindet und einen Körper bildet, welcher salpetrigs. Ammoniak zu sein scheint, 4) dafs Phosphorwasserstoffgas ebenfalls unvollständig zersetzt wird und dafs hierbei erst flüssiger, dann fester Phosphorwasserstoff gebildet wird und endlich ein Körper, der amorpher Phosphor zu sein scheint, 5) dafs die elektrische Ausströmung in einer Mischung von Phosphorwasserstoffgas und Aethylen ein Phosphin erzeugt und 6) dafs Methylenmonohydrat bei Anwesenheit von Wasser in Sumpfgas, Wasserstoff, eine starke in Wasser lösliche Säure und einen harzähnlichen Körper verwandelt wird.

Zu den elektrischen Ausströmungen gehört auch die von dem Marquis von Salisbury (2) beobachtete und spectroskopisch untersuchte elektrische Lichterscheinung, die sich im Vacuum eines Thermometers zeigt, wenn dieses auf die Polplatte eines nicht geschlossenen Inductionsapparats gestellt wird.

A. Boillot (3) hat sich mit ähnlichen Versuchen über die *chemischen Wirkungen der elektrischen Ausströmung* beschäftigt. Sein Apparat war dem Thénard'schen gleich, nur wandte er Retortenkohlenpulver als Elektrodensubstanz an. Er fand, dafs Schwefeldampf und Sauerstoff, die sich ohne elektrische Einwirkung zu schwefliger Säure und etwas wenig Schwefelsäure verbinden, im diëlektrischen Zustand eine beträchtliche Menge Schwefelsäure geben. Schwefeldampf und reiner Wasserstoff, die gewöhnlich ohne Einwirkung auf einander sind, gaben im diëlektrischen Zustand sofort Schwefelwasserstoff. Zur Ozonbildung empfiehlt sich die Anwendung von atmosphärischer Luft mehr, als die von reinem Sauerstoff; die Anwesenheit des Stick-

(1) Compt. rend. **76**, 1508. — (2) Phil. Mag. [4] **45**, 241. — (3) Compt. rend. **76**, 628, 869.

stoffs scheint die Rückbildung des Ozons zu Sauerstoff zu erschweren, weshalb sich ein gröfserer Procentsatz von Ozon ergiebt. — Boillot's Apparat scheint indessen nicht von lange constant bleibender Wirksamkeit zu sein.

G. Lippmann (1) hat gezeigt, dafs die *Capillaritätsconstante* (Oberflächenspannung) an den Berührungsflächen von Quecksilber und verdünnter Schwefelsäure eine stetige *Function von der elektromotorischen Kraft der Polarisation* an derselben Oberfläche ist. Er hat darauf die Construction eines sehr empfindlichen Capillarelektrometers begründet und erklärt durch jene Thatsache die vielen Unregelmäfsigkeiten und Störungen bei den meisten Capillaritätsversuchen.

Becquerel (der Aeltere) (2) beschreibt verschiedene Einrichtungen Seiner *constanten Elektrocapillarsäulen* (3). Er bestimmte das Verhältnifs der elektromotorischen Kraft eines Elements zu derjenigen des Daniell'schen Elements = 3 : 4. Eine andere (4) gegen das Zersprengtwerden des gespaltenen Rohrs gesicherte Form gab sogar 5 : 6. Es folgt eine Darlegung der Erscheinungen, die sich zwischen einer Metallplatte und einem sie bedeckenden metallischen oder nicht metallischen Niederschlag vollziehen, wenn diese zwischen Glasplatten eingekittet vor Verdunstung geschützt werden. Es oxydirt sich das Metall auf Kosten des zersetzt werdenden Wassers und liefert negative, die Flüssigkeit positive Elektricität; jedes Körnchen des Niederschlags, von einer Flüssigkeitsschicht umgeben, verhält sich dann wie ein leitender fester Körper und es tritt eine elektrochemische Wirkung ein. Eine Zinkplatte und chroms. Bleioxyd mit Wasser befeuchtet geben mit der Zeit basisches chroms. Bleioxyd in mehr oder weniger krystallinischem Zustand und chroms. Zinkoxyd. Eisen statt Zink liefert statt des letzteren Salzes das Sesquioxyd und das magnetische Oxyd des Eisens, gemischt mit chroms. Eisenoxydul und Bleioxyd. — Wenn eine gesättigte

(1) Pogg. Ann. **149**, 546; Compt. rend. **76**, 1407. — (2) Compt. rend. **76**, 245. — (3) Jahresber. f. 1867, 111. — (4) Compt. rend. **76**, 845.

salpeters. Kupferlösung durch Pergamentpapier von einer oxals. Kalilösung getrennt ist, so bildet sich auf der mit letzterer in Berührung stehenden Seite des Papiers ein krystallinischer Absatz von oxalsaurem Kupferoxydkali, während in die Kupferlösung salpeters. Kali eintritt. — Wenn Gyps eine Reihe von Jahren unter einer Lösung von doppelt-kohlens. Kali aufbewahrt wird, so bedeckt er sich mit einer Kruste von krystallisirtem Arragonit, dessen Entstehung sich auch durch Elektrocapillarströme erklären läfst, die nie ausbleiben, wenn ein fester Körper mit einer auf ihn einwirkenden Flüssigkeit in Berührung ist. — Derselbe beobachtete ferner (1), dafs wenn der Spalt des Capillarapparates gesättigte Chlorbaryumlösung von schwefels. Kalilösung, oder doppelt-chroms. Kalilösung von salpeters. Bleioxydlösung trennt, im ersten Falle gar kein Strom, im letzteren erst nach einigen Tagen Spuren eines Stromes mit einem minimalen Absatz von chroms. Bleioxyd auf der Seite der Bleilösung nachweisbar sind. Salpeters. Bleioxyd und schwefels. Kali geben einen sehr schwachen Strom, aber keinen Niederschlag. Andere Lösungen geben stärkere Ströme, aber doch keine Niederschläge. Steht 10 fach verdünnte Schwefelsäure gegen kohlens. Natronlösung, so bemerkt man erst nach längerer Zeit einige wenige sich entwickelnde Gasbläschen, wiewohl der Strom eines Volta'schen Elements mit Leichtigkeit den Spalt passirt. Es findet eben in allen diesen Fällen Gleichgewicht der chemischen und capillaren Affinitäten im Spalte statt.

A. F. Sundell (2) hat die *elektromotorischen und thermoelektrischen Kräfte einiger Metalllegirungen im Contact mit Kupfer* bestimmt. Die Arbeit schliefst sich in Methode und Zweck genau an diejenigen von Edlund (3) an und zeigt den von Diesem für die einfachen Metalle gefundenen Satz, dafs jeder Körper in der thermoelektrischen Spannungsreihe dieselbe Stelle einnimmt, wie in der elektromotorischen, auch für die

(1) Compt. rend. 76, 1037. — (2) Pogg. Ann. 149, 144. — (3) Jahresber. f. 1870, 140; f. 1871, 121.

untersuchten Legirungen bewahrheitet. Es ergab sich folgende Spannungsreihe, worin jeder voranstehende Körper elektropositiv gegen jeden nachfolgenden ist. *E* bedeutet die elektromotorische, Θ die thermoelektrische Kraft, *q* den Quotienten beider :

	E	Θ	*q*
Leg. v. 12 Wismuth mit 1 Zinn	254·74	270·69	1·10
„ „ 8 „ „ 1 „	234·18	236·39	1·09
„ „ 4 „ „ 1 „	137·49	145·75	1·06
Eisen	82·36	86·12	1·05
Leg. v. 2 Wismuth mit 1 Zinn	49·76	51·59	1·04
Kupfer	0	0	
Neusilber	98·08	103·12	1·05
Leg. v. 32 Wismuth mit 1 Antimon	295·01	295·24	1·00
Wismuth	417·14	460·06	1·10
Leg. v. 32 Wismuth mit 3 Antimon	533·98	680·94	1·29.

Diese Resultate gelten nur für Wärmegrade unter 30° C. Die Quotienten *q* weichen mit Ausschluſs des letzten von dem Mittel 1·06 nur um höchstens 6 Proc. ab, was den Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden kann. Die Abweichung bei der letzten Legirung kann dem Umstand zugeschrieben werden, daſs bei der sehr groſsen elektromotorischen und thermoelektrischen Kraft derselben abnorme Wärmewirkungen im Apparat störend einwirken. — Ferner wurde noch beobachtet, daſs sowohl das reine Wismuth als auch seine Legirungen mit Zinn eine stetige Abnahme ihrer elektromotorischen und thermoelektrischen Kräfte mit der Zeit erleiden.

A. Voller (1) hat den *Einfluſs der Erwärmung auf die elektromotorische Kraft* verschiedener Elemente untersucht. Innerhalb 0° bis 100° bewirkt eine Temperaturerhöhung :

a) *Vermehrung* der elektromotorischen Kraft bei :

Zn in H_2SO_4	um etwa 0·05; unterhalb des Siedepunkts scheint ein Maximum vorhanden zu sein.
C in HNO_3	nicht sehr bedeutend.
Pt in HNO_3	mindestens gleich der der ersten Combination.
Cu in NaCl	bedeutend und continuirlich; bis 78° um 0·17 des Werthes bei 21°.

(1) Pogg. Ann. **149**, 394 (Ausz. aus einer Inauguraldissertation).

b) *Verminderung* der elektromotorischen Kraft bei :

Zn in $ZnSO_4$	continuirlich; bis 90° um etwa 0·08 ihres Anfangswerthes bei 28°.
Zn in NaCl	continuirlich; von ähnlicher Gröfse wie bei vorigem.
Cu in $CuSO_4$	sehr bedeutend; bis 91° um 0·43 des Anfangswerthes bei 22°.
Cu in $ZnSO_4$	sehr bedeutend; bis 80° um 0·33 des Werthes bei 25°.

Die elektromotorischen Kräfte der Säuren gegen die Metalle scheinen also mit der Temperatur zu wachsen, die der neutralen Salzlösungen gegen letztere (mit Ausnahme von Cu in NaCl) hingegen abzunehmen.

Becquerel (d. ä.) (1) hat über die Rolle des Wassers in den chemischen Wirkungen beim Mischen von Salzlösungen durch Bestimmung der *elektromotorischen Kräfte zwischen dem Wasser und Salzlösungen* im Elektrocapillarapparate Aufschlufs gesucht. Bei neutralen Salzen fand sich die elektromotorische Kraft zwischen den Lösungen zweier Salze immer gleich der Differenz der elektromotorischen Kräfte jeder einzelnen Salzlösung gegen reines Wasser. Letztere beiden Kräfte beweisen die chemische Wirkung des Wassers auf die Salze, und die Gleichheit ihrer Differenz mit der directen Wirkung zwischen den Salzen zeigt, dafs das Wasser der einen Salzlösung auf das andere Salz dieselbe Wirkung ausübt, wie das Wasser der letzteren Lösung auf die erstere. Nimmt man aber statt zwei neutralen Salzen eine Basis und eine Säure, so findet obiger Satz keine Bestätigung; es tritt eine Wirkung zwischen Basis und Säure hinzu, die aber bedeutend geringer als die des Wassers auf diese beiden ist. Man ist auf Grund dieser Beobachtungen zu schliefsen berechtigt, dafs beim Mischen zweier neutralen Salzlösungen zuerst Hydrate gebildet werden und dann erst eine doppelte Zersetzung eintreten kann. Aehnlich ist es bei Mischung einer Basislösung mit einer Säure, wo indessen noch eine directe chemische Wechselwirkung hinzutritt. In der Fortsetzung dieser Arbeit (2) bestimmt Becquerel für Lösungen von Schwefelsäure und für solche von Kali in Wasser die Zunahme der elektromotorischen Kräfte gegen destillirtes Wasser, wenn in die Lösung je ein

(1) Compt. rend. **77**, 84. — (2) Compt. rend. **77**, 1130.

Aeq. Wasser mehr eintritt. Er findet, dafs das Verhältnifs zwischen der elektromotorischen Kraft eines Hydrats zu derjenigen des 1 Aeq. Wasser mehr enthaltenden Hydrats mit zunehmendem Wassergehalt abnimmt, sich aber asymptotisch einer Grenze nähert. Bei der Reaction einer Säurelösung und einer Alkalilösung, die gleich viel Aequivalente Wasser enthalten, steht die elektromotorische Kraft zu derjenigen bei den 1 Aeq. Wasser mehr enthaltenden Lösungen derselben Stoffe nahezu in demselben Verhältnisse. Dasselbe nimmt mit zunehmendem Wassergehalt ein wenig ab.

F. Kohlrausch (1) hat eine Reihe von Beobachtungen über die *elektromotorische Kraft sehr dünner Gasschichten auf Metallplatten* mitgetheilt. Wenn in den Leitungskreis sehr rasch regelmäfsig alternirender Ströme ein Wasserzersetzungsapparat eingefügt wird, so bildet sich bei jedem einzelnen Strom auf den Elektrodenflächen eine Wasserstoff- bez. Sauerstoffschicht von aufserordentlicher Dünnheit, die beim nächsten umgekehrten Strom durch Wiederverbindung zu Wasser wieder verschwindet. Die Polarisation dieser sehr dünnen Schichten ist trotzdem bedeutend. Kohlrausch fand, dafs wenn auf 1 qmm Elektrodenfläche die Mengen von 0·000 000 0015 mg Wasserstoff und 0·000 000 012 mg Sauerstoff ausgeschieden sind, die Polarisation gleich der elektromotorischen Kraft eines Daniell'schen Elementes wird. Die Gase in so dünnen Schichten müssen als Leiter angesehen und die elektromotorische Kraft zwischen Wasser und Platin als durch die dünne Schicht hindurch wirksam angenommen werden. In erster Annäherung ist dann die Polarisation proportional der Gasmenge.

E. Edlund (2) hat Seine neue unitarische Theorie der Elektricität (3) ergänzt durch die ausführlichere Anwendung auf die *elektrochemischen Erscheinungen*. Die Grundanschauung, dafs die verschiedenen chemischen Atome verschiedene Anziehungen

(1) Pogg. Ann. **148**, 143. — (2) Pogg. Ann. **149**, 87. — (3) Jahresber. f. 1872, 104.

auf die Aethermoleküle ausüben, ergiebt in Verbindung mit der Voraussetzung, dafs die Aetheratome bei unendlich kleinen Entfernungen sich einander nach dem umgekehrten Verhältnisse der vierten Potenz der Entfernung abstofsen, das elektrolytische Gesetz.

F. Kohlrausch (1) hat eine neue höchst sorgfältige Bestimmung des *elektrochemischen Aequivalents des Silbers* vorgenommen, d. h. derjenigen Silbermenge, welche von dem Strome = 1 in 1 Secunde niedergeschlagen wird. Drei Messungen ergaben Zahlen, die um höchstens $^1/_{80}$ Proc. von dem Mittelwerth 0·11363 abweichen. Das elektrochemische Aequivalent des *Wassers* ergiebt sich hieraus = 0·009476, um etwa $1^1/_2$ Proc. gröfser als die bisher auf die Autoritäten von Weber (2), Casselmann (3), Bunsen (4) und Joule angenommene Zahl.

Nach F. M. Raoult's (5) Versuchen sind die drei Metalle Zink, Cadmium und Zinn im Stande, ihre eigenen Salze zu reduciren, wenn sie das leichter oxydirbare Element einer Säule bilden. Das andere Element kann Kupfer oder Gold sein. Ist es Gold, so bildet der Metallniederschlag eine wirkliche Legirung auf der Goldoberfläche.

Wenn ein Daniell'sches Element durch eine Wasserzersetzungszelle mit Platinelektroden geschlossen wird, so entsteht ein polarisirender Strom von schnell abnehmender Stärke, der nach kurzer Zeit zwar sehr schwach wird, aber selbst nach sehr langer Zeit nicht ganz aufhört. Schaltet man dann das Element aus und verbindet die Platinplatten der Zelle mit dem Galvanometer, so erhält man einen depolarisirenden Strom von entgegengesetzter Richtung, der anfangs stark ist, bald aber bis zum Unwahrnehmbaren schwindet. Die *scheinbar unbegrenzt lange Fortdauer des polarisirenden Stromes* schien H. Helmholtz (6)

(1) Pogg. Ann. **149**, 170. — (2) Resultate d. magnet. Vereins 1840, 91 — (3) Die galvanische Kohlenzinkkette, Dissertation, Marburg 1848, 63. — (4) Ann. chim. phys. [3] **8**, 33. — (5) Compt. rend. **76**, 156. — (6) Berl. Acad. Ber. 1873, 559; Pogg. Ann. **150**, 483.

dem Gesetz von der Erhaltung der Kraft zu widersprechen und Er stellte daher durch eine Reihe sehr zeitraubender Versuche fest, dafs diese Erscheinung nur von den in den Platinplatten occludirten Gasmengen, Wasserstoff oder Sauerstoff, herrührt. Wenn ein elektrischer Strom durch eine Wasserzersetzungszelle geht, deren Flüssigkeit Wasserstoff gelöst enthält, oder deren Platinelektroden ihn occludirt haben, so wird an derjenigen Elektrode, zu welcher der Strom den Sauerstoff hindrängt, dieser wieder zu Wasser werden können, indem er sich mit gelöstem oder occludirtem Wasserstoff verbindet. Eine äquivalente Menge dieses Elementes erscheint aber an der anderen Elektrode wieder und kann theilweise in der Flüssigkeit gelöst, theilweise vom Platin aufgenommen werden. Es findet also eine Art Elektrolyse statt, deren Producte aber nicht zu Tage kommen. Da hierbei nicht die chemische Arbeit zu leisten ist, die geleistet werden mufs, wenn Wasser endgültig in seine Elemente zerlegt werden soll, so kann der Procefs auch durch eine schwache elektromotorische Kraft unterhalten werden, so lange noch gelöstes oder occludirtes Gas, welches sich nur sehr schwer ganz entfernen läfst, vorhanden ist. Helmholtz schlägt für diesen Procefs den Namen der *elektrolytischen Convection* vor. Dieselbe findet ebenso statt, wenn die Elektrodenplatten und die Flüssigkeit mit Sauerstoff beladen sind. — In gasfreier Flüssigkeit und zwischen gasfreien Elektroden verschwindet der polarisirende Strom eben so rasch wie der depolarisirende. Hier verhält sich die Zersetzungszelle lediglich wie ein elektrischer Condensator von sehr grofser Capacität.

Th. du Moncel (1) hat die von Hughes entdeckte Erscheinung, dafs ein Quecksilbertropfen unter Wasser sich beim Durchgang eines elektrischen Stromes ausdehnt, wenn der Strom durch die Wasserschicht geschlossen wird, näher verfolgt. In allen Flüssigkeiten findet die *Impulsion des Quecksilbers* von dem stärker Gas entwickelnden Pol zum schwächer entwickeln-

(1) Compt. rend. 76, 880, 958, 1186; Chem. News 27, 301.

den hin statt und ist lediglich eine mechanische Wirkung dieser Entwickelung, mag der Tropfen frei zwischen beiden Elektroden liegen, oder mit der einen in Berührung sein. Die complicirteren Erscheinungen bei Anwendung von Salzlösungen erklären sich durch die sehr energischen localen Polarisationsströme an der Quecksilberoberfläche. Wenn diese den negativen Pol bildet, so werden die Secundärströme meist durch die gebildeten Amalgame veranlafst. Bildet sie den positiven Pol, so entstehen solche Ströme in Folge der Oxydation des Quecksilbers und der Reduction der hierdurch gebildeten Salze durch den am negativen Pol condensirten Wasserstoff. Eine Tabelle über die ungefähren Stärken dieser Polarisationsströme ist beigefügt.

Als *Maafseinheit für elektromotorische Kräfte* empfiehlt L. Clark (1) diejenige des bei jeder Zusammenstellung sehr genau gleich sich ergebenden Elementes von Quecksilber und Zink mit einer dazwischengebrachten Paste von schwefels. Quecksilberoxydul in gesättigter schwefels. Zinkoxydlösung gekocht.

K. Domalip (2) hat durch Analyse der chemischen Vorgänge in der Pincus'schen Säule (3) deren elektromotorische Kraft theoretisch berechnet und sie = 0·922 Daniell gefunden, während sie experimentell nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode = 0·907 Daniell ergab. Wenn andere Methoden andere Werthe geben, so liegt diefs nur an dem Einflufs der Polarisation, denn die Resultate verschiedener Methoden divergiren bei Elementen von stärkerer Polarisation mehr als bei solchen von geringerer.

W. Beetz (4) hat untersucht, welche Rolle die *Hyperoxyde in der Volta'schen Kette* spielen; und zwar wurden speciell Braunstein und Bleihyperoxyd vorgenommen. Indem die Elemente nach dem Schema des Leclanché'schen (5) zusammengestellt wurden und der Kohlenstab mit einer Mischung

(1) Lond. R. Soc. Proc. **20**, 444. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **67**, 109; Chem. Centr. 1873, 780. — (3) Jahresber. f. 1868, 95. — (4) Pogg. Ann. **150**, 535 aus d. Sitzungsber. d. Bayer. Acad. — (5) Jahresber. f. 1870, 151; f. 1871, 129.

von feinem oder grobem Kohlenpulver und feinem oder grobem Braunsteinpulver umgeben wurde, zeigte sich durch vergleichende Versuche, dafs die Combination von grobem Kohlengries mit fein gepulvertem Braunstein die stärksten beständigsten Ströme gab. Es erklärt sich diefs aus der hohen elektromotorischen Kraft des Braunsteins gegen Zink, sowie aus seinem bedeutenden Depolarisationsvermögen, verbunden mit der guten Leitungsfähigkeit der Kohle, welche den durch besondere Versuche festgestellten hohen Leitungswiderstand des Braunsteins ausgleicht. Das Bleihyperoxyd ist ein trefflicher Leiter und die mit ihm zusammengestellten Elemente sind sowohl bei Anwendung von Salpeter- oder Sodalösung, als auch namentlich von verdünnter Schwefelsäure den Braunsteinelementen bedeutend überlegen, aber sie leiden alle darunter, dafs das Bleihyperoxyd mit der Zeit verunreinigt wird und der Widerstand des Elements beträchtlich wächst, was nur durch Entleerung und Reinigung der Gläser und ihres Inhaltes möglich ist, während die Braunsteinelemente jederzeit durch bloſses Abkratzen des Zinkstabs wieder die volle Stromstärke ergeben.

Nach Th. du Moncel's (1) Bericht stellen die Herren Voisin und Dronier fabrikmäfsig ein Salz dar, dessen Lösung in die Chutaux'sche Sandbatterie (2) eingefüllt bei einem Minimum von Zinkverbrauch eine bedeutende und sehr constante elektromotorische Kraft ergiebt. Seine Formel ist : $Na_2OSO_3 + 7\,(SO_3, H_2O) + K_2O, 2\,CrO_3$. Die Lösung soll für gewöhnlich ein Gewichtstheil Salz auf fünf Wasser enthalten ; doch fand du Moncel, dafs für langdauernde Wirkungen etwas weniger salzreiche Lösungen zweckmäfsiger seien. Die elektromotorische Kraft = 1·97 Daniell.

Nach Pierlot (3) erhält man eine starke und constante Kette, wenn man in ein Pfund Bleichlorür eine an isolirtem Bleidraht befestigte Bleiplatte versenkt, dann eine amalgamirte, etwa

(1) Dingl. pol. J. **207**, 483 aus Bull. de la Soc. d'Encouragement, März 1873, 114. — (2) Jahresber. f. 1872, 123. — (3) Compt. rend. **77**, 667; Dingl. pol. J. **210**, 445.

9 mm dicke, von einem Sack von dialysirendem Papier umhüllte Zinkplatte zufügt und alle 2 bis 3 Monate Wasser zuschüttet.

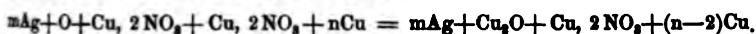
Trouvé (1) hat dem Daniell'schen Element eine sehr compendiöse Form gegeben, indem Er die Lösungen nur in Papierpfropfen aufgesaugt anwendet, die in wohlverschlossener Büchse gegen das Austrocknen geschützt werden.

J. Müller (2) fand durch vergleichende Messungen die von Bunsen zuletzt angegebene Flüssigkeit zur Füllung der Chromsäureelemente (3) beträchtlich wirksamer, als die ältere.

H. Yeates (4) beschreibt eine verbesserte Form der Grove'schen Batterie.

Mure und Clamond (5) haben eine sehr ökonomische Thermokette aus Eisen und Bleiglanz zusammengesetzt. Dreifsig Paare haben bei Gasheizung die elektromotorische Kraft eines Bunsen'schen Elementes.

Die *Luftbatterie* von J. H. Gladstone und A. Tribe (6) beruht auf der von Ihnen beschriebenen Reaction (7):



$$mAg + O + Cu, 2NO_3 + Cu, 2NO_3 + nCu = mAg + Cu_2O + Cu, 2NO_3 + (n-2)Cu.$$

Eine flache horizontale Silberschale bildet die eine Polplatte; unter ihr liegt eine Kupferplatte; das Gefäfs ist mit salpeters. Kupferoxydlösung gefüllt, welche gerade bis über den Rand der Silberplatte reicht. Um den Sauerstoff der Luft fortdauernd in möglichst grofser Menge mit dem Silber in Berührung zu bringen ist die Silberschale mit Krystallen desselben Metalls bedeckt, die bis zur Oberfläche der Flüssigkeit reichen. Der Sauerstoff wird äufserst begierig aufgesogen und eine elektromotorische Kraft erzeugt, die ungefähr = $^1/_8$ Daniell ist. Zink und Kupfer mit Zinkchlorid in ähnlicher Weise angewendet geben sogar $^3/_4$ Daniell.

(1) Compt. rend. **77**, 1551. — (2) Dingl. pol. J. **209**, 29. — (3) Jahresber. f. 1872, 122. — (4) Dingl. pol. J. **207**, 304 aus dem Telegraphic Journal, Dec. 1872, 29. — (5) Dingl. pol. J. **207**, 125 aus dem Telegraphic Journal, Nov. 1872, 11. — (6) Lond. R. Soc. Proc. **21**, 247; Pharm. J. Trans. [3] **3**, 955; Chem. News **27**, 188. — (7) Jahresber. f. 1872, 251.

Sale (1) theilt Seine Beobachtungen über die *Wirkung des Lichts auf den elektrischen Widerstand des Selens* mit. Er fand, dafs das krystallisirte Selen seinen Widerstand bedeutend vermindert, wenn es dem Licht ausgesetzt wird. Von den Spectralfarben wirken die aktinischen am schwächsten, die rothen und ultrarothen am stärksten. Das Maximum scheint nahe bei dem Ort des thermischen Maximums stattzufinden. Die Lichtwirkung tritt fast augenblicklich nach der Bestrahlung auf; nach Abschlufs des Lichtes steigt der Widerstand weniger rasch wieder auf die normale Höhe. Obwohl der Autor ausdrücklich versichert (ohne jedoch einen Beweis dafür mitzutheilen), dafs die von Ihm beobachtete Erscheinung keine Wärmewirkung sei, ruft doch Poggendorff in einer Anmerkung zu der Uebersetzung dieser Arbeit mit Recht die Versuche Hittorf's (2) in Erinnerung, wonach auch die blofse Wärme die Leitungsfähigkeit des krystallinischen Selens erhöht.

Willoughby Smith (3) hat gleichfalls die Vermehrung des Leitungswiderstandes beim Selen durch Lampen- und Kerzenlicht beobachtet, auch wenn die Strahlen durch Steinsalz oder gefärbtes Glas gegangen sind. Er ist der Ansicht, dafs die Erscheinung mit der Wärme nichts zu thun habe.

H. Herwig (4) hat nachgewiesen, dafs *die Zerstäubung metallischer Elektroden im galvanischen Lichtbogen* durchaus nicht nach Gesetzen, die mit dem elektrolytischen in Zusammenhang gebracht werden könnten, vor sich geht, sondern aufser von der chemischen Natur und der Stromstärke noch von mannigfaltigen zufälligen Ursachen, hauptsächlich von der Beschaffenheit der Oberflächen abhängt.

Derselbe (5) hat die *Wirkung des Inductionsfunkens auf Mischungen von Knallgas und atmosphärischer Luft* untersucht. Die gewöhnliche Annahme, dafs die Entzündung erfolge,

(1) Lond. R. Soc. Proc. **21**, 283; Pogg. Ann. **150**, 333; N. Arch. ph. nat. **47**, 228. — (2) Jahresber. f. 1851, 319. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 204; Dingl. pol. J. **207**, 512. — (4) Pogg. Ann. **149**, 521. — (5) Pogg. Ann. **148**, 44.

je nachdem an irgend einer Stelle des Gemisches eine bestimmte Temperatur hergestellt sei oder nicht, erwies sich *nicht* als zutreffend, vielmehr traten je nach Umständen gröfsere oder kleinere nicht explosive Partialentzündungen ein. Aus Seinen bisherigen noch nicht abgeschlossenen Erfahrungen zieht der Autor den Schlufs, dafs ein explosives Gemisch leichter explodirt, wenn man 1) den Druck desselben erhöht, ohne sonst etwas zu ändern, 2) seine Concentration steigert, speciell seine explosiven Moleküle näher zusammenbringt, ohne sonst etwas zu ändern, 3) die durchgehende Elektricität vermehrt. Weniger bestimmt zeigt sich die Förderung der Entzündlichkeit durch blofse Volumverminderung. Dieser Umstand begünstigt indessen mit grofser Bestimmtheit die totale Entzündung gegenüber der partialen. Die Grenze zwischen explosiver und allmählicher Verbindung läfst sich nicht scharf ziehen (1).

Der *Lullin'sche Versuch* besteht darin, dafs, wenn man die beiden Poldrähte einer Leydener Flasche oder eines Inductionsapparats mit den beiden Seiten eines Kartenblattes, aber nicht genau einander gegenüber, in Berührung bringt, der Funken immer an der negativen Spitze das Blatt durchbohrt. A. v. Waltenhofen (2) hat gefunden, dafs wenn der Carton mit *Glycerin* bestrichen wird die Durchbohrung immer an der positiven Spitze stattfindet. Einige andere Substanzen haben dieselbe Eigenschaft, aber in unbeständiger Weise.

Magnetisch-chemische Untersuchungen.

W. F. Barnett (3) macht auf die grofse *Uebereinstimmung in den physikalischen und chemischen Eigenschaften der magnetisirbaren Metalle* aufmerksam, worüber Er folgende Tabelle giebt :

(1) Vgl. auch Berthelot, Jahresber. f. 1870, 159. — (2) Dingl. pol. J. **207**, 305. — (3) Phil. Mag. [4] **46**, 478; auch in dem Ausz. aus einem Vortrag vor der Lond. Institution Pharm. J. Trans. [3] **4**, 127.

Substanz	Dichte Wasser = 1	Atomgewicht	Spec. Wärme	Atomwärme	Ausdehnung		Leitungsvermögen	
					durch Wärme	durch Zug	für Wärme Silber = 1	für Schall Luft = 1
Eisen	7·8	56·0	0·1138	6·38	0·0926	0·0387	0·168	15·3
Nickel	8·3	58·5	0·1091	6·33	0·0899	0·0394	0·131	14·9
Kobalt	8·5	58·5	0·1070	6·26	0·0981	0·0436	0·172	14·2

Aufserdem sind alle drei Metalle von grofser Zähigkeit und haben einen sehr hohen Schmelzpunkt. Ihre Spectral- und sonstigen Farbenerscheinungen sind sehr ähnlich. Sie kommen meist gemeinschaftlich vor. Ihre chemischen Verbindungen sind ähnlich u. s. w. Die schwach magnetischen Metalle Mangan und Chrom participiren an verschiedenen dieser Eigenschaften.

J. Jamin (1) fand, dafs bezüglich der *Magnetisirbarkeit von Eisen und Stahl* in verschiedenen Härtegraden wohl zu unterscheiden sei zwischen der Fähigkeit, durch einen elektrischen Strom temporär zum Elektromagnet zu werden, und derjenigen, den Magnetismus nach Unterbrechung des Stromes dauernd beizubehalten. Der bleibende Magnetismus ist bei allen Körpern schwächer als der temporäre. Das weiche Eisen besitzt die erstere Eigenschaft in hohem Grade, die zweite gar nicht. Die Stahlsorten werden um so schwächere Elektromagnete, je kohlenreicher und härter sie sind. Glasharter Stahl ist fast unmagnetisirbar und demnach auch nicht zum permanenten Magnet geeignet. Die mittelharten Stahlsorten sind dazu am geeignetsten. Durch Wiederanlassen des Stahls steigt die Fähigkeit zum temporären Magnetismus mit der Temperatur des Anlassens; diejenige zum dauernden Magnetismus ist bei kohlenarmen oder mittelreichen am gröfsten bei vollständiger Härtung und nimmt beim Anlassen ab, bis sie bei vollständigem Ausglühen verschwindet. — Beim glasharten kohlenreichen Stahl nimmt durch Wiederanlassen die letztere Fähigkeit bis zu einer gewissen,

(1) Compt. rend. **77**, 89; Dingl. pol. J. **210**, 12.

mit dem Grad der Härtung wachsenden Temperaturgrenze zu, dann wieder ab, verschwindet aber bei vollständigem Ausglühen nie ganz. Im Anschlufs an diese Untersuchung brachte Derselbe (1) einen sehr kohlenreichen Stahlstab aus dem Sandbad, worin er dunkelblau angelassen war, rasch in eine elektrische Spirale und bestimmte die Stärke des temporären und nach Unterbrechung des Stromes des bleibenden Magnetismus. Erstere ergab sich ein wenig geringer als sie im erkalteten Zustand gewesen sein würde, letztere aber bedeutend gröfser. Im ersten Augenblick schien sie dem temporären gleich zu sein, nahm jedoch mit der Zeit rasch ab und verschwand binnen $^1/_4$ Stunde gänzlich, einerlei ob die ursprüngliche Temperatur erhalten wurde oder der Stab langsam erkaltete. Das Verschwinden des Magnetismus ist ganz analog einer Abkühlung. Wird der Stab wieder erhitzt, aber nur bis zu einer niedrigeren Temperatur, so steigt der temporäre Magnetismus höher als vorher; nach Unterbrechung des Stromes sinkt er momentan viel niedriger und verliert sich dann langsamer als vorher bis auf einen Rest, der nicht verschwindet. Die Wiederholung des Versuchs am kalten Stab giebt einen noch gröfseren temporären und einen constanten bleibenden Magnetismus, der gröfser ist als der vorher gebliebene Rest.

A. M. Mayer (2) hat durch eingehende Untersuchungen mit den feinsten Beobachtungsmitteln festgestellt, dafs Stäbe von Eisen, sowie von weichem Stahl durch Magnetisirung mittelst des galvanischen Stromes eine bleibende sehr kleine Verlängerung erfahren. Ein gehärteter und blau angelassener Stahlstab erfuhr durch die Magnetisirung erst eine noch kleinere Verkürzung, die aber nach Unterbrechung des Stromes in eine dauernde gleich grofse Verlängerung umschlug. Bei einem gehärteten, gelb angelassenen Stahlstab ergab sich auch eine Verkürzung, die aber auch nach Unterbrechung des Stromes nicht ganz

(1) Compt. rend. **77**, 1445. — (2) Sill. Am. J. [3] **5**, 170; **6**, 81; Phil. Mag. [4] **45**, 350; **46**, 177; Chem. News **27**, 251, 272.

aufgehoben wurde, sondern in sehr geringem Maafs bestehen blieb. — Weitere Magnetisirungen geben stets Wirkungen, die nach Unterbrechung des Stromes sich wieder völlig ausgleichen (1).

Optisch-chemische Untersuchungen.

W. Stein (2) vertheidigt die ältere Ansicht, dafs das *Leuchten der Leuchtgasflammen* von glühenden Kohlenpartikeln herrühre, gegen Frankland's Ansicht (3). Er unterstützt Seine Erörterungen hauptsächlich durch eine Rufsanalyse, welche 99 Proc. Kohlenstoff und nur 1 Proc. Wasserstoff ergab.

Auch G. A. Hirn (4) hält an der Davy'schen Theorie der Flamme fest, macht aber durch zahlreiche und mannigfaltig veränderte Versuche sehr wahrscheinlich, dafs die das Leuchten verursachenden suspendirten festen Partikeln in sehr hohen Temperaturen durchsichtig und diatherman werden.

F. Benevides (5) hat beobachtet, dafs Leuchtgas unter hohem Druck (z. B. 2 atm) aus sehr kleiner kreisförmiger Oeffnung in die Atmosphäre ausströmend viel heller als die gewöhnliche Strafsenflamme leuchtet, an Glanz aber verliert, wenn man den Hahn weiter öffnet. Zwischen der Ausstrahlungsöffnung und dem Anfang der Flamme befindet sich immer ein ganz dunkler Raum, dessen Länge von Druck, Geschwindigkeit und Ausflufsmenge abhängt. Durch einen in die Flamme gehaltenen Draht kann man diese bis an die Oeffnung selbst heranführen. Auf eine genäherte Kerzenflamme übt das dunkle Intervall eine ansaugende Wirkung aus. Bei sehr feiner Oeffnung und sehr grofsem Druck erlischt die Flamme ganz. — Das Spectrum der Flamme des comprimirten Gases ist gleich dem des Bunsen'schen Brenners (6), nur viel intensiver. Es

(1) Vgl. die Resultate von Joule, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 243. — (2) J. pr. Chem. [2] **8**, 401. — (3) Jahresber. f. 1867, 126. — (4) Ann. chim. phys. [4] **30**, 319. — (5) Ann. chim. phys. [4] **28**, 358. — (6) Jahresber. f. 1859, 55.

zeigt aufser der Natriumlinie eine blafsgrüne, eine glänzendgrüne und zwei violette Linien, von denen die brechbarste fast genau mit *H* zusammenfällt. Auch *verschiedene* comprimirte Gase zeigten nur diese fünf Linien, nur in verschiedener Stärke.

C. A. Valson (1) hat mittels der Fouqué'schen Versuche (2) nachgewiesen, dafs die chemischen Elemente bezüglich ihres *Lichtbrechungsvermögens* ähnliche Modulareigenschaften besitzen, wie bezüglich ihrer Capillaritätserscheinungen (3) und ihrer Dichten (4). Indem das Brechungsvermögen der Normallösung (1 Aeq. des wasserfreien Salzes in Grammen auf 1 l Wasser) von schwefels. Kali zu Grunde gelegt wird (= 0·757), erhält man dasjenige jedes anderen Salzes in der Normallösung, indem man die Moduln seines metallischen und seines metalloïdischen Radicals, welche in der Tabelle nachfolgen, als Tausendstel zuaddirt; so z. B. ist das Brechungsvermögen der normalen Chlorlithiumlösung = 0·757 + 0·014 + 0·015 = 0·786.

Metallisches Radical	Modul	Metalloïdisches Radical	Modul
Kalium	0	Sulfate	0
Natrium	4	Nitrate	3
Ammonium	20	Chlorüre	15
Lithium	14	Bromüre	0
Calcium	9	Jodüre	— 5
Magnesium	10	Carbonate	8
Aluminium	11	Dicarbonate	11
Baryum	— 17	Chromate	19
Mangan	3	Dichromate	15.
Zink	0		
Kupfer	1		
Cadmium	— 13		
Blei	— 27		
Thallium	— 67		

Die Tabelle zeigt, dafs das Brechungsvermögen mit zunehmendem Atomgewicht abnimmt, aber in keinem einfachen Verhältnifs. Das Hauptresultat enthält der Satz : In den normalen Salzlösungen übt jedes der Radicale eine Wirkung auf das

(1) Compt. rend. 76, 224; Gazz. chim. ital. 1873, 134. — (2) Jahresber. f. 1867, 96. — (3) Jahresber. f. 1870, 42. — (4) Jahresber. f. 1871, 58; dieser Bericht S. 90.

Licht aus, welche ihm eigenthümlich und unabhängig von der Natur des anderen Radicals ist.

J. H. Gladstone (1) giebt als Anhang zu Seiner früheren ausgedehnten Arbeit (2) das *Refractionsäquivalent* des von Ihm dargestellten *Cymens* (3) = 75·0 an, das spec. Dispersionsvermögen = 0·0405, während das spec. Gewicht = 0·860 und der Siedepunkt = 176·5° ist.

J. Pierre und E. Puchot (4) theilen Ihre Beobachtungen über *Brechungsindices isomerer zusammengesetzter Aether* mit. Es wurden immer je 2 bei gleicher Temperatur a des umgebenden Mediums verglichen und hieraus jedesmal für den zweiten derjenige Brechungsindex berechnet, den er in gleichem Abstand von seinem Siedepunkte haben würde, wie der erste. Da die Siedepunktsdifferenzen Δ höchstens 1° betrugen, so konnte man für diese Berechnung die Veränderung des Brechungsindex als proportional mit der Dichteänderung annehmen. Vier Vergleiche gaben bei Temperaturen a von 15° bis 16° folgende Resultate, worin t die Siedetemperatur, d_0 die Dichte bei 0°, d_t die beim Siedepunkt, l_a den Brechungsindex bei der Temperatur a und $l_a - \Delta$ den bei der Temperatur $a - \Delta$ bedeuten :

		t	d_0	d_t	l_a	$l_a - \Delta$
I.	Buttersäure-Propyläther	135°·0	0·887	0·745	1·3972	1·3972
	Propionsäure-Butyläther	135·7	0·893	0·743	1·3981	1·3989
II.	Valeriansäure-Aethyläther	135·5	0·886	0·744	1·3981	1·3981
	Propionsäure-Butyläther	135·7	0·893	0·743	1·3981	1·3983
III.	Buttersäure-Propyläther	135·0	0·887	0·745	1·3972	1·3972
	Valeriansäure-Aethyläther	135·5	0·886	0·744	1·3981	1·3973
IV.	Essigsäure-Butyläther	116·5	0·905	0·778	1·3901	1·3901
	Valeriansäure-Methyläther	117·5	0·901	0·774	1·3937	1·3921

P. Groth und A. Arzruni (5) untersuchten die krystallographischen (6) und *optischen Eigenschaften des reinen Mangan-*

(1) Chem. News **28**, 163. — (2) Jahresber. f. 1870, 166. — (3) Siehe hierüber auch den organischen Theil dieses Jahresberichts. — (4) Compt. rend. **76**, 1566. — (5) Pogg. Ann. **149**, 235. — (6) Siehe hierüber den unorganischen Theil dieses Jahresberichts.

Wolframs (künstl. Hübnerit). Die eine Elasticitätsaxe für Natriumlicht macht in der Symmetrieebene einen Winkel von 17° 39½ mit der langen Seite des Orthopinakoïds, nach welchem die Zwillingsverwachsungen vorkommen und liegt von oben vorn nach hinten unten. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene; dieselben schliefsen den Winkel 75° (für Lithiumlicht) mit einander ein und jene Elasticitätsaxe ist die erste Mittellinie. Die Neigung der Axenebene zum Doma + ½ P∞ ist 45°9′.

C. Pape (1) hat die *optischen Constanten des Kupfervitriols* bestimmt. Die Richtungsangaben wurden bezogen auf die drei am besten spiegelnden Krystallflächen *m, t, p,* von denen die beiden ersten der Zone derjenigen Flächen angehören, die den Krystallen das säulenförmige Ansehen geben, während die Fläche *p* ($\bar{1}11$) diese Säulen so abstumpft, dafs die Winkel

$p\,t = 52^\circ 20'\cdot 00 \qquad t\,\bar{m} = 122^\circ 44'\cdot 72.$

(Letzterer nach Pape's Messung) sind. — Für die Fraunhofer'sche Linie *E* ergab sich der Winkel der ersten Mittellinie *f* (der Halbirungslinie des spitzen Winkels der optischen Axen) gegen die Normalen der Flächen *p, t, m* :

$f\,p = 72^\circ 52'\cdot 33 \qquad f\,t = 81^\circ 31'\cdot 10 \qquad f\,\bar{m} = 48^\circ 41'\cdot 00$

der Winkel der optischen Axen $o_1 o_2 = 56^\circ\,2'\cdot 32$, ferner $o_1 t = 88^\circ\,13'\cdot 50$; $o_2 t = 76^\circ\,42'\cdot 88$. Bezeichnet *Q* die Schnittlinie der Ebene der optischen Axen mit der Ebene der Flächennormalen *p* und *t*, so ist ferner $tQ = 75^\circ\,47'\cdot 60$, $Qo_2 = 45^\circ 20'\cdot 25$, was von Beer's Schätzungsangaben (2) ziemlich stark abweicht. Die drei Hauptbrechungsexponenten für Natriumlicht (*D*) sind:

$\alpha = 1\cdot 51564 \qquad \beta = 1\cdot 53940 \qquad \gamma = 1\cdot 54639.$

Ein besonders geeignetes Prisma ergab zur Beurtheilung der geringen Dispersion die Werthe:

für die Linien	D	E	F	G
α =	1·51615	1·51983	1·52307	1·52872
γ =	1·54604	1·54996	1·55351	1·55978.

(1) Pogg. Ann. Ergbd. 6, 35. — (2) Einleit. in die höhere Optik S. 397.

Ein geringer Einfluſs der Temperatur auf die Winkel der optischen Axen machte sich bemerklich, insofern deren Winkel bei einer Temperaturerhöhung von 19°·1 auf 46°·7 um 12′·1 abnahm. — Die Lage der optischen und Elasticitätsaxen steht in keiner einfachen gesetzmäſsigen Beziehung zu den rechtwinkeligen krystallographischen, bez. thermischen und chemischen Axen (1).

Haldor Topsoe und C. Christiansen (2) haben die *optischen Constanten einiger Reihen isomorpher Substanzen* untersucht. Das Hauptergebniſs der früheren Untersuchungen de Sénarmont's (3), daſs die optischen Eigenschaften sich ganz unabhängig von der Isomorphie verhalten, wird durch diese weit ausgedehntere Arbeit nicht geändert. In folgenden Tabellen haben die Beobachter ihre Resultate vollständig zusammengestellt. Es wurde überall der Brechungsindex μ der Fraunhofer'schen Linien C, D und F bestimmt. In der zweiten Tabelle bedeuten die dem Namen der Substanz nachfolgenden Buchstaben (H) = hexagonal, (T) = tetragonal. Der positive oder negative optische Charakter der Substanzen dieser Tabelle folgt aus dem Werthe von $\frac{\omega}{\varepsilon}$, dem Verhältniſs des ordentlichen und auſserordentlichen Brechungsexponenten eines senkrecht zur optischen Axe den Krystall durchlaufenden Strahls: Ist $\varepsilon > \omega$, also jenes Verhältniſs kleiner als 1, so ist der Krystall positiv, ist $\varepsilon < \omega$, das Verhältniſs also gröſser als 1, so ist er optisch negativ. Dieſs Verhältniſs bezieht sich immer auf die Linie D, nur in einem Falle, wo ein (C) beigesetzt ist, auf die Linie C. Die drei ersten Columnen enthalten die Brechungsindices, zuerst ω, darunter ε. In der dritten, die rhombischen zweiaxigen Krystalle enthaltenden Tabelle stehen für jede Substanz die drei Hauptbrechungsindices $\alpha < \beta < \gamma$ für Strahlen, die parallel den Axen der optischen Elasticität $\mathfrak{a} > \mathfrak{b} > \mathfrak{c}$ den

(1) Jahresber. f. 1868, 60. — (2) K. Danske Vidensk. Selskabs Skr. 5. Raekke **9**; ausführl. Ausz. Ann. chim. phys. [4] **31**, 1; Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **6**, 499. — (3) Jahresber. f. 1851, 161.

Krystall durchlaufen. Unter optischer Orientirung wird die Ordnung verstanden, in der die Elasticitätsaxen den rechtwinkeligen krystallographischen Achsen a, b, c entsprechen. Das Zeichen ± für den optischen Charakter ist derjenigen Axe untergesetzt, die den spitzen Winkel der beiden optischen Axen halbirt. Bei den monoklinoëdrischen Krystallen der vierten Tabelle ist die Ebene der optischen Axen stets parallel mit der Symmetrieebene des Krystalls. Die optische Orientirung wird durch den Winkel angegeben, welchen die Halbirungslinie des spitzen Winkels der optischen Axen mit der Normale der Fläche (001) bildet. (AB) bezeichnet den scheinbaren, AB den wahren Winkel der optischen Axen.

I. Einfach brechende Krystalle :

Chemische Zusammensetzung	Brechungsindexe		
	C	*D*	*F*
KBr	1·5546	1·5593	1·5715
KJ	1·6584	1·6666	1·6871
AmJ	1·6938	1·7031	1·7269
$SiFl_4$, 2 AmFl	1·3682	1·3696	1·3723
$SnCl_4$, 2 KCl	1·6517	1·6574	1·6717
BaN_2O_6	1·5665	1·5711	1·5825
PbN_2O_6	1·7780	1·7820	1·8065
Al_2, 3 SeO_4, K_2SeO_4 + 24 H_2O	1·4773	1·4801	1·4868
Fe_2, 3 SO_4, K_2SO_4 + 24 H_2O	1·4783	1·4817	1·4893
Fe_2, 3 SO_4, Am_2SO_4 + 24 H_2O	1·4821	1·4854	1·4934
Gemischter Alaun	1·4676	1·4708	1·4772

II. Einaxige Krystalle.

Chemische Zusammensetzung	Brechungsindexe C	D	F	$\left(\frac{\omega}{\varepsilon}\right)_D$	Krystall-axe
$CuFl_2, SiFl_4 + 6H_2O$ . . (*H*)	1·4074	1·4092	1·4138	1·0009	0·5395
	1·4062	1·4080	1·4124		
$NiFl_2, SiFl_4 + 6H_2O$ . . (*H*)	1·3876	1·3910	1·3950	0·9889	0·5136
	1·4036	1·4066	1·4105		
$ZnFl_2, SiFl_4 + 6H_2O$ . . (*H*)	1·3808	1·3824	1·3860	0·9905	0·5173
	1·3938	1·3956	1·3992		
$CoFl_2, SiFl_4 + 6H_2O$ . . (*H*)	1·3817			0·9889 (*C*)	0·5219
	1·3972				
$MgFl_2, SiFl_4 + 6H_2O$ . . (*H*)	1·3427	1·3439	1·3473	0·9880	0·5174
	1·3587	1·3602	1·3634		
$MnFl_2, SiFl_4 + 6H_2O$ . . (*H*)	1·3552	1·3570	1·3605	0·9875	0·5043
	1·3721	1·3742	1·3774		
$MgCl_2, SnCl_4 + 6H_2O$ . . (*H*)	1·5715	1·5885		0·9925	0·5083
	1·583	1·597			
KH_2PO_4 . . (*T*)	1·5064	1·5095	1·5154	1·0280	0·6640
	1·4664	1·4684	1·4734		
KH_2AsO_4 . . (*T*)	1·5632	1.5674	1·5762	1·0325	0·6633
	1·5146	1·5179	1·5252		
AmH_2PO_4 . . (*T*)	1·5212	1·5246	1·5314	1·0307	0·7124
	1·4768	1·4792	1·4847		
AmH_2AsO_4 . . (*T*)	1.5721	1.5766	1·5859	1·0361	0·7096
	1·5186	1·5217	1·5296		
$K_2S_2O_6$ . . (*H*)	1·4532	1·4550	1·4595	0·9602	0·6446
	1·5119	1·5153	1·5239		
$Rb_2S_2O_6$ . . (*H*)	1·4556	1·4574	1·4623	0·9666	0·6307
	1·5041	1·5078	1·5167		
$CaS_2O_6 + 4H_2O$ . . (*H*)	1·5468	1·5496	1·5573		1·500
$SrS_2O_6 + 4H_2O$ . . (*H*)	1·5266	1·5296	1·5371	1·0029	1·5024
	1·5232	1·5252	1·5312		
$PbS_2O_6 + 4H_2O$ . . (*H*)	1·6295	1·6351	1·6481	0·9891	1·4696
	1·6492	1·6531	1·6666		
$NiSO_4 + 6H_2O$ . . (*T*)	1·5078	1·5109	1·5173	1·0159	1·9062
	1·4844	1·4873	1·4930		
$NiSeO_4 + 6H_2O$ . . (*T*)	1.5357	1·5393	1·5473	1·0177	1·8364
	1·5089	1·5125	1·5196		
$ZnSeO_4 + 6H_2O$ . . (*T*)	1·5255	1·5291	1·5367	1·0168	1·8949
	1·5004	1·5039	1·5108		
$BeSO_4 + 4H_2O$ . . (*T*)	1·4691	1·4720	1·4779	1·0226	0·9461
	1·4374	1·4395	1·4450		

III. Rhombische zweiaxige Krystalle.

Chemische Zusammensetzung	Brechungsindexe C	Brechungsindexe D	Brechungsindexe F	Orientirung	Winkel der optischen Axen	Elasticitätsaxen	Krystallaxen
$Li_2S_2O_6 + 2H_2O$	1·5462 1·5763 1·5565	1·5487 1·5788 1·5602	1·5548 1·5887 1·5680	a c b +	AB = 78° 16′ (AB) = 159 49	1 : 0·9809 : 0·9934	1 : 0·9657 : 0·5779
$Ag_2S_2O_6 + 2H_2O$	1·6272 1·6601 1·6573		1·6404 1·6770 1·6748	a c b	AB_C = 33 21 AB_F = 28 6 $(AB)_C$ = 56 48 $(AB)_F$ = 47 59	1 : 0·9802 : 0·9819	1 : 0·9850 : 0·5802
K_2SO_4	1·4911 1·4959 1·4928	1·4932 1·4980 1·4946	1·4976 1·5029 1·4992	a c b +	AB = 67 4 (AB) = 111 19	1 : 0·9968 : 0·9991	1 : 0·7464 : 0·5727
K_2SeO_4	1·5328 1·5422 1·5378	1·5358 1·5450 1·5402	1·5417 1·5528 1·5475	a c b +	AB = 76 40 (AB) = 145 52	1 : 0·9987 : 0·9986	1 : 0·7296 : 0·5724
K_2CrO_4	1·7181	1·7254	1·7708	a c b	AB = 51 40 (AB) = 97 30		1 : 0·7297 : 0·5695
$MnSeO_4 + 2H_2O$	$\mu_c - \mu_b$	= 0·123		c a b	$(A'B)_D$ = 139 30		1 : 0·9959 : 0·8849
$CdSeO_4 + 2H_2O$	$\mu_c - \mu_b$	= 0·089		c a b	$[(A'B)]_D$ = 131 2		1 : 0·9758 : 0·8764
$BeSeO_4 + 4H_2O$	1·4992 1·4973 1·4639	1·5027 1·5007 1·4667	1·5101 1·5084 1·4725	c b a	AB = 26 48 (AB) = 40 48	1 : 1·0129 : 1·0248	1 : 0·9602 : 0·9027

Chemische Zusammensetzung	Brechungsindexe			Orientirung	Winkel der optischen Axen	Elasticitätsaxen	Krystallaxen
	C	D	F				
$NiSO_4 + 7\,H_2O$		1·4669 1·4921 1·4888	1·4729 1·4981 1·4949	a̲ c b	AB = 41° 56′ (AB) = 64 22	1 : 0·9830 : 0·9852	1 : 0·9815 : 0·5656
$ZnSO_4 + 7\,H_2O$	1·4544 1·4812 1·4776	1·4568 1·4836 1·4801	1·4620 1·4897 1·4860	a̲ c b	AB = 46 14 (AB) = 71 3	1 : 0·9819 : 0·9843	1 : 0·9804 : 0·5631
$MgSO_4 + 7\,H_2O$	1·4305 1·4583 1·4530	1·4325 1·4608 1·4554	1·4374 1·4657 1·4607	a̲ c b	AB = 51 25 (AB) = 78 18	1 : 0·9806 : 0·9843	1 : 0·9901 : 0·5709
$MgCrO_4 + 7\,H_2O$	1·5131 1·5633 1·5415	1·5211 1·5680 1·5500		a̲ c b	AB = 75 28 (AB) = 143 6	1 : 0·9701 : 0·9814	1 : 0·9901 : 0·5735
$KSbO, C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}\,H_2O$	1·6306 1·6148 1·6322	1·6360 1·6199 1·6375	1·6497 1·6325 1·6511	b a̲ c	AB = 42 34 (AB) = 72 50	1 : 1·0099 : 0·9991	1 : 0·9049 : 0·8645
$AmSbO, C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}\,H_2O$	μ_a 1·6229			b a̲ c	AB = 68 8 (AB) = 130 46		1 : 0·9259 : 0·8261
$AmH, C_4H_4O_6$	1·5168 1·5577 1·5861	1·5188 1·5614 1·5910	1·5279 1·5689 1·6000	a̲ b c	AB = 79 54 (AB) imaginär	1 : 0·9727 : 0·9546	1 : 0·7086 : 0·6933

IV. Monoklinoëdrische zweiaxige Krystalle.

Chemische Zusammensetzung	Brechungsindexe C	Brechungsindexe D	Brechungsindexe F	Orientirung	Winkel der optischen Axen	Krystallaxen	
$MgSeO_4 + 6\,H_2O$	1·4864	1·4856 1·4892 1·4911	1·4965	$\underline{a}$ b (0 0 1) = 35°36′	*AB* = 28° 12′ (*AB*) = 42 33	1·3853 : 1 : 1·6850	81°28′
$CoSeO_4 + 6\,H_2O$	1·5183	1·5225 (1·5227)		$\underline{a}$ b (0 0 1) = 42 56	*AB* = 71 3 (*AB*) = 11 0	1·3709 : 1 : 1·6815	81 46
$NiSeO_4, K_2SeO_4 + 6\,H_2O$	1·5207	1·5199 1·5248 1·5339	1·5315	(0 0 1) b $\underset{+}{c}$ = 83 3	*AB* = 72 56 (AB) = 129 56	0·7454 : 1 : 0·5060	75 7
$CoSeO_4, K_2SeO_4 + 6\,H_2O$	1·5162	1·5135 1·5195 1·5356	2·5270	(0 0 1) b $\underset{+}{c}$ = 86 35	*AB* = 63 52 (*AB*) = 106 58	0·7379 : 1 : 0·5056	75 50
$ZnSeO_4, K_2SeO_4 + 6\,H_2O$	1·5148	1·5115 1·5177 1·5327	1·5252	(0 0 1) b $\underset{+}{c}$ = 88 19	*AB* = 66 8 (*AB*) = 111 50	0·7441 : 1 : 0·5075	75 46
$MgSeO_4, K_2SeO_4 + 6\,H_2O$	1·4942	1·4950 1·4970 1·5120	1·5039	(0 0 1) b $\underset{+}{c}$ = 88 0	*AB* = 40 22 (*AB*) = 62 12	0·7447 : 1 : 0·5014	75 43·5
$CuSeO_4, K_2SeO_4 + 6\,H_2O$	1·5203	1·5096 1·5235 1·5387	1·5320	$\underline{a}$ b (0 0 1) = 2 26	*AB* = 88 12 (*AB*) imaginär	0·7489 : 1 : 0·5230	76 41
$NiSeO_4, Am_2SeO_4 + 6\,H_2O$	1·5334	1·5291 1·5372 1·5466	1·5441	(0 0 1) b $\underset{+}{c}$ = 73 6	*AB* = 86° 14′ (*AB*) imaginär	0·7378 : 1 : 0·5042	73 41

Chemische Zusammen-setzung	Brechungsindexe C	D	F	Orientirung	Winkel der optischen Axen	Krystallaxen
$CoSeO_4$, $Am_2SeO_4 + 6H_2O$	1·5280	1·5246 1·5311 1·5396	1·5392	(0 0 1) 𝔟 𝔠 = 76°18′ +	AB = 82° 1′ (AB) imaginär	0·7414 : 1 : 0·5037 73°37′
$MgSeO_4$, $Am_2SeO_4 + 6H_2O$	1·5046	1·5056 1·5075 1·5150	1·5146	(0 0 1) 𝔟 𝔠 = 72 53 +	AB = 53° 44′ (AB) = 85 56	0·7414 : 1 : 0·4968 73 23
$ZnSeO_4$, $Am_2SeO_4 + 6H_2O$	1·5259	1·5233 1·5292 1·5372	1·5366	(0 0 1) 𝔟 𝔠 = 76 56 +	AB = 81 22 (AB) = 171 20	0·7416 : 1 : 0·5062 73 49
$FeSeO_4$, $Am_2SeO_4 + 6H_2O$	1·5177 1·5226 1·5339	1·5201 1·5260 1·5356	1·5263 1·5334 1·5436	(0 0 1) 𝔟 𝔠 = 80 37 +	AB = 76 48 (AB) = 142 50	0·7405 : 1 : 0·5012 73 47
$CuSeO_4$, $AmSeO_4 + 6H_2O$	1·5317	1·5213 1·5355 1·5395	1·5437	𝔞 𝔟 (0 0 1) = 31 2 −	AB = 55 24 (AB) = 91 6	0·7488 : 1 : 0·5126 74 27·5
$MgSO_4$, $AmSeO_4 + 6H_2O$	1·4698 1·4707 1·4751	1·4717 1·4728 1·4791	1·4774 1·4787 1·4837	(0 0 1) 𝔟 𝔠 = 78 49 +	AB = 50 40 (AB) = 78 4·5	0·7376 : 1 : 0·4891 72 54
$MgSO_4$, $K_2SO_4 + 6H_2O$	1·4582 1·4610 1·4743	1·4602 1·4633 1·4768	1·4649 1·4682 1·4827	(0 0 1) 𝔟 𝔠 = 89 30 +	AB = 48 41 (AB) = 73 5	0·7420 : 1 : 0·5005 75 5
$FeSO_4$, $K_2SO_4 + 6H_2O$	1·4751 1·4806 1·4947	1·4775 1·4832 1·4973	1·4833 1·4890 1·5041	(0 0 1) 𝔟 𝔠 = 86 16 +	AB = 67 18 (AB) = 110 32	0·7512 : 1 : 1·5111 75 44

H. Behrens (1) hat gelegentlich Seiner Arbeit über den Opal (2) bemerkt, dafs *farbiges Licht durch elective Reflexion* entstehen kann. Mittels des Mikrospectroskops fand Er, dafs die das Farbenspiel des Edelopals bedingenden feinen Lamellen das auffallende weifse Licht durch Reflexion in farbiges verwandeln, und zwar bei einem grün leuchtenden Edelopal von Kremnitz in homogenes, dessen Spectrum nur aus einer einzigen schmalen sehr hellglänzenden Linie besteht; andere Stellen desselben Präparates zeigten meist 2, selten 3, einmal 4 Linien zwischen *D* und *G*, wovon die blaue die breiteste, etwas breiter als *H* ist, die grünen und gelbgrünen vergleichbar der Linie *E* sind. Im Hydrophan von Dubnick kommen auch Spectrallinien im Roth bei *C*, doch weniger scharf und schmal vor. Das durch eine solche Lamelle durchgegangene Licht giebt genau das complementäre Spectrum zum reflectirten. Diese Oberflächenfarbe ist keine Interferenzfarbe, scheint aber doch von der Dicke der Lamellen beeinflufst zu werden. — Die Körper mit Oberflächenfarben scheinen sämmtlich diese Eigenschaft zu haben. Anilinroth in concentrirter alkoholischer Lösung über eine erwärmte Glasplatte gegossen, giebt einen gleichmäfsig gelbgrün glänzenden Ueberzug, dessen durchgelassenes Spectrum das bekannte ist, während das reflectirte, abgesehen von einer schwachen Absorption im Blau, zu jenem complementär ist. Aehnlich verhalten sich Murexid und Magnesiumplatincyanür. Letzteres polarisirt das reflectirte Licht vollkommen, der Art, dafs seine Schwingungsebene der Hauptaxe parallel wird. Das Kaliumsesquicyanür polarisirt beide Strahlen total, die kupferrothe Reflexfarbe, deren continuirliches Spectrum von *B* bis *C* reicht, entspricht dem extraordinären, die schmutzig grüne durchgelassene dem ordinären Strahl. Das übermangans. Kali mufs in Lamellen untersucht werden und giebt ein mattes continuirliches Spectrum mit 5 hellen, ziemlich gleichförmig zwischen *C* und *F* vertheilten Linien im reflectirten und ein helles con-

(1) Pogg. Ann. **150**, 303. — (2) Jahresber. f. 1872, 1140.

tinuirliches Spectrum mit 5 dunkeln Linien an den entsprechenden Stellen, von denen am leichtesten eine starke bei *D* erscheint, im durchgelassenen Licht. Besonders helle Spectra mit 1 bis 4 scharfen Linien zwischen *B* und *F* im durchgelassenen Licht geben die im Carnallit von Staſsfurt eingestreuten Täfelchen von Eisenglimmer. Doch ist gerade bei diesen die Dicke von Einfluſs auf die Erscheinung.

W. N. Hartley (1) hat an dem neuen von ihm hergestellten oxalsauren Tripelsalz von Kali, Kalk und Chromoxyd (2) einen sehr ausgezeichneten *Pleochroïsmus* des durchgelassenen Lichtes entdeckt. Die Substanz ist jedoch nur in sehr dünnen Kryställchen durchscheinend roth, bez. blau und grün. Die mikroskopische Untersuchung der oxals. Tripelsalze des Chromoxyds mit Kalk-Ammoniak, Kali-Ammoniak, Kali-Lithion, Kali-Thalliumoxyd sowie die Doppelsalze mit Baryt und mit Strontian ergab, daſs deren Fähigkeit, Pleochroïsmus zu entfalten, umgekehrt proportional ihrem Atomgewicht ist, indem sie mit dem Procentgehalt an Chrom wächst. Eine Uebersicht der bis jetzt bekannten pleochroïtischen Körper ist beigefügt. Keiner derselben übertrifft aber obiges Salz an Pracht der Erscheinung.

H. Emsmann (3) beschreibt ein neues *geradsichtiges Spectroskop* mit einem einzigen, vierseitigen Prisma.

Ch. V. Zenger (4) beschreibt ein neues Spectroskop, dessen Prisma aus Eisspath, einem stark zerstreuenden und sehr wenig absorbirenden Material besteht.

H. R. Procter (5) beschreibt eine Vorrichtung, um die geradsichtigen Taschen-Spectroskope mit Mikrometerscala zu versehen.

C. N. Rood (6) beschreibt eine im Oculartheil des Spectroskops anzubringende Mikrometerscala.

C. A. Young (7) berichtet über einen sehr gelungenen

(1) Lond. R. Soc. Proc. **21**, 499. — (2) Siehe hierüber im unorganischen Theil dieses Jahresberichts. — (3) Pogg. Ann. **150**, 636; Phil. Mag. [4] **46**, 329. — (4) Phil. Mag. [4] **46**, 439. — (5) Chem. News **27**, 149, 150. — (6) Sill. Am. J. [3] **6**, 44. — (7) Sill. Am. J. [3] **5**, 472; Phil. Mag. [4] **46**, 87; N. Arch. ph. nat. **48**, 53.

Versuch, in einem Spectroteleskop das Prisma durch ein Beugungsgitter zu ersetzen.

F. P. Le Roux (1) giebt die Construction eines *Spectral-Illuminators,* welcher gestattet, aus dem Sonnenspectrum jeden beliebigen Strahl auszusondern, um ihn zur Untersuchung zu verwenden.

M. Th. Edelmann (2) beschreibt einen *Apparat zur Objectivdarstellung der Metallspectren,* welcher darauf beruht, dafs eine aus Leuchtgas und atmosphärischer Luft erzeugte Knallgasflamme ein intensives Metalllicht entwickelt, wenn durch dieselbe ein Gemisch von pikrinsaurem Ammoniak und einem Metallsalz abgebrannt wird. Als solche eignen sich besonders gut von Na, Tl, In, Ca die Chloride, von Sr, Ba die chlors. oder salpeters. Salze und von Cu das salpeters. Salz oder Chlorkupfer. Bei Li, Bi und K gelingt der Versuch zwar auch, die Erscheinung ist aber lichtschwach. — Die Beimengung von pikrins. Ammoniak wird auch für subjective Spectralarbeiten empfohlen, wegen der lichtstarken, linienreichen Spectren.

R. Hennig (3) beschreibt einen *Apparat zur quantitativen Spectralanalyse von Farbstofflösungen.* Derselbe gestattet, das Absorptionsspectrum einer Normallösung zu vergleichen mit demjenigen der zu untersuchenden Lösung. Von letzterer wird eine Schicht von unveränderlicher Dicke durchstrahlt, erstere wird in ihrer Schichthöhe so lange verändert, bis die analogen Absorptionsbanden beider Spectren genau gleich gesehen werden.

Auf Anregung von Janssen (4) haben P. Champion, H. Pellet und M. Grenier (5) ein *Spectronatrometer* construirt, welches auf dem von Janssen aufgestellten Princip beruht, dafs die Stärke der Natriumlinie in dem Spectrum einer natriumhaltigen Flamme proportional der glühenden Menge dieses Metalls sein müsse. Der ohne Zweifel kostspielige Apparat ist namentlich brauchbar für die Natronbestimmung in

(1) Compt. rend **76**, 998. — (2) Pogg. Ann. **149**, 119. — (3) Pogg. Ann. **149**, 349. — (4) Compt. rend. **71**, 626; **76**, 711. — (5) Compt. rend. **76**, 707.

Substanzen, die nur sehr geringe Mengen davon enthalten. Der mittlere Fehler einer Bestimmung wird auf 2 bis 5 Proc. des Gehalts angegeben.

A. Wüllner (1) wendet sich in einer Fortsetzung Seiner Untersuchungen über die *Spectra der Gase in Geifsler'schen Röhren* (2) zunächst gegen die Interpretation, die A. Schuster (3) seinen Beobachtungen über das Spectrum von mit Natrium in Berührung stehendem *Stickstoff* gegeben hat. Indem Er den Stickstoff ebenso wie Schuster durch Verbrennung von Phosphor in einer abgeschlossenen Luftmasse herstellte, schliefslich aber die letzten Spuren des Sauerstoffs, um Anwesenheit von Natriumdampf zu vermeiden, auf Landolt's Vorschlag durch eine galvanisch glühend erhaltene Eisendrahtspirale entfernte, erhielt Er dieselben Resultate, wie bei Seinen letzten Untersuchungen (4) an atmosphärischer Luft, d. h. die funkenlose Entladung mit dem Bandenspectrum dauerte von minimalen Drucken bis zu 185 mm Druck und ging bei weiterer Drucksteigerung in die Funkenentladung mit dem Linienspectrum über. Dasselbe Resultat ergab sich bei Anwendung des Natriums, nur dafs die Funkenentladung schon bei dem etwas geringeren Druck von 150 mm auftrat. Das auch von Wüllner beobachtete bläuliche Licht der Röhre, welches bei minimalen Drucken dem Spectrum einen anderen Charakter verleiht, rührt von Kohlenstoff her, der dem Natrium entstammt.

C. H. Stearn und G. H. Lee (5) haben in ähnlicher Weise wie Wüllner (6) die Bemerkung gemacht, dafs die Spectra verschiedener Ordnung nicht nur von der Dichte der Luft, sondern von dem Charakter der Entladung abhängen.

O. Schenk (7) beschäftigt sich auch mit der Veränder-

(1) Pogg. Ann. **149**, 103; N. Arch. ph. nat. **46**, 125, 144. — (2) Jahresber. f. 1868, 125; f. 1869, 178; f. 1870, 180; f. 1871, 162; f. 1872, 143. — (3) Jahresber. f. 1872, 142. — (4) Daselbst 143. — (5) Lond. R. Soc. Proc. **21**, 282; N. Arch. ph. nat. [2] **47**, 325; Phil. Mag. [4] **46**, 406. — (6) Jahresber. f. 1871, 163; f. 1872, 143. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 386.

lichkeit der Gasspectren. Sein Vorversuche gaben mit Wüllner übereinstimmende Resultate.

G. Salet (1) hat Seine mehrjährigen Untersuchungen über die *Spectra der Metalloïde*, deren wichtigste Resultate Er schon früher mitgetheilt hatte, in einer systematisch geordneten Abhandlung zusammengestellt und die vollständigen Listen über die Wellenlängen der gesehenen Spectrallinien und Bänder gegeben. Zu den früheren Berichten (2) ist noch Folgendes zu ergänzen. Beim *Wasserstoff* fand Salet nur das eine bekannte Spectrum von 4 Linien α, β, γ und h. Durch Temperaturerhöhung oder äquivalente Einflüsse zeigten sich höchstens die Linien β und γ verbreitert. Die Spectra zweiter und dritter Ordnung verschwanden, wenn das betreffende Glasrohr vor der Füllung zum Rothglühen erhitzt und von reinem Sauerstoff durchströmt worden war. Die Elektroden gingen nicht ins Innere des Rohres, sondern umgaben die beiden Enden als Futterale. Auch beim *Sauerstoff* fand Salet nur das Linienspectrum. Dagegen setzt die Vergleichung der directen Spectren von *Brom* und *Jod* mit deren Absorptionsspectren die Existenz doppelter Spectra aufser Zweifel; auch beim *Chlor* ist diefs sehr wahrscheinlich. Der Bromdampf kann wie der Joddampf (3) zum Glühen gebracht werden und giebt dann ein continuirliches Spectrum. Das Linienspectrum des *Stickstoffs* konnte Salet sowohl an Stickstoff aus Ammoniak, wie an solchem aus atmosphärischer Luft dargestellt hervorrufen.

Die von Bidaud (4) bemerkte *Grünfärbung der Leuchtgasflamme durch Borsäure* giebt Lecoq de Boisbaudran (5) Gelegenheit, das *Bänderspectrum der Borsäure* zu beschreiben, mit Angaben der Wellenlängen für die Centren der Hauptbänder. Bei der Erzeugung des Spectrums durch den Inductionsfunken

(1) Ann. chim. phys. [4] **28**, 5; Chem. News **27**, 178. — (2) Jahresber. f. 1869, 181; f. 1870, 173; f. 1871, 165; f. 1872, 141. — (3) Jahresber. f. 1872, 141. — (4) Compt. rend. **76**, 489; siehe hierüber den analytischen Theil dieses Jahresberichts. — (5) Compt. rend. **76**, 833.

empfiehlt Er den Zusatz von etwas Salzsäure, um das Spectrum glänzender, die Bänder breiter zu machen.

W. M. Watts (1) hat das Studium des *Spectrums der Bessemerflamme* wieder aufgenommen und gefunden, dafs die früher (2) unbestimmt gebliebenen Linien, die Er dem Kohlenstoff zuzuschreiben geneigt war, gröfstentheils dem Manganoxyd angehören. Sie erscheinen am glänzendsten, wenn das sehr manganhaltige Spiegeleisen zugesetzt wird. Die Temperatur der Flamme liegt etwas über dem Schmelzpunkt des Goldes, aber tiefer als der des Platins. Ein genaues Verzeichnifs der sehr zahlreichen Spectrallinien der Bessemerflamme ist beigefügt.

Lecoq de Boisbaudran (3) fand, dafs *Erbinerde* im Gegensatz zu Bahr's und Bunsen's Beobachtung (4) im reinen Zustand ein anderes Spectrum zeigt, als wenn die Probe in Phosphorsäure getaucht wird. Die Linien beider Spectra werden nach Wellenlängen genau angegeben. Wenn man gegen die vordere Fläche des Erbinphosphats den centralen Kegel einer Löthrohrflamme wirken läfst, so dafs dieser Theil relativ kälter als die übrige glühende Masse ist, so wird das Spectrum völlig umgekehrt. Das kiesels. und bors. Salz zeigen ebenfalls kleine Abweichungen im Spectrum.

A. Secchi (5) hat in dem durch den elektrischen Lichtbogen erzeugten *Eisenspectrum* die von Kirchhoff und von Angström und Thalén verzeichnete und von Letzterem mit der Intensität 5 angegebene Linie 1474 (nach Kirchhoff's Scala) nicht hervorbringen können und bezweifelt deshalb, dafs die betreffende Fraunhofer'sche Linie von Eisen herrühre. — Derselbe beschreibt bei dieser Gelegenheit einige Eigenthümlichkeiten im Spectrum des *elektrischen Kohlenlichtes*.

Ch. Horner (6) giebt Beschreibung und Zeichnung der *Spectra von einigen Kobaltverbindungen*, die bei Löthrohrproben

(1) Phil. Mag. [4] **45**, 81. — (2) Jahresber. f. 1867, 106. — (3) Compt. rend. **76**, 1080. — (4) Jahresber. f. 1866, 183. — (5) Compt. rend. **77**, 173. — (6) Chem. News **27**, 241; Rep. Br. Assoc. 1873, Not. & Abstr. 64.

als Kennzeichen benutzt werden können. Die Untersuchung setzt ein schwach zerstreuendes Spectroskop voraus und erstreckt sich auf die Boraxperle mit Kobaltoxyd, dann auf die Spectralerscheinungen, welche bei allmählich zunehmendem Zusatz von kohlens. Natron auftreten; ferner auf Magnesiasalze mit Kobaltlösung befeuchtet, dann Kalk eben damit, die Thonerdeverbindung und die charakteristische Perle von Kieselsäure in kohlens. Natron geschmolzen mit Kobaltzusatz, endlich kohlens. Natron mit etwas Borsäure und Kobalt.

Im *Spectrum des Lichtes explodirender Schiefsbaumwolle* fand O. Lohse (1) die beiden Natriumlinien auffallend verbreitert, oft bis zur Berührung, je nach Heftigkeit der Explosion. Das Spectrum besteht aus einem schwachen rothen Streifen (λ = 644·6 Milliontel Millimeter), breitem rothem Lichtband (622·4 bis 610·3), desgleichen orange, schwächer (601·8 bis 589·5), die sehr hellen Natriumlinien (589·5 bis 588·9), einem schwachen grünen Streifen (572·8), einer schwachen aber scharf begrenzten Linie (568·7), und zwei charakteristischen brillanten breiten verwaschenen Linien im Grün (554·8 und 550·4). Zwischen den hellen Linien war ein continuirliches Spectrum vorhanden, das mit Grün endigte.

G. F. Barker (2) hat in dem *Nordlicht* vom 14. Oct. 1872 alle 7 bisher beobachteten Linien gleichzeitig gesehen und ihre Wellenlängen gemessen. H. A. Rowland (3) hat in demselben Nordlicht nur die beiden äufsersten und eine mittlere Linie bestimmen können.

Lecoq de Boisbaudran (4) theilt einige experimentelle, auf die Untersuchung von *Spectren mittels des Inductionsfunkens* bezügliche Erfahrungen mit. Sie beziehen sich meist auf die Verschiedenheit der Erscheinung am positiven und negativen Pol, sowie auf den Einflufs des Lösungsmittels bei Untersuchung von Lösungen. — In einer weiteren Mittheilung be-

(1) Pogg. Ann. **150**, 641. — (2) Sill. Am. J. [3] **5**, 81; N. Arch. ph. nat. **47**, 230. — (3) Instit. 1873, 231. — (4) Compt. rend. **76**, 1263.

schreibt Derselbe (1) die Veränderung des *Spectrums zwischen Bleielektroden*, wenn diese erst blank waren und sich dann mit Oxyd bedecken. Die Einschaltung eines condensirenden Apparats hat fast genau die entgegengesetzte Wirkung, als die Oxydation. Er beschreibt sodann das unter verschiedenen Umständen ziemlich verschiedene Spectrum des *Goldchlorids* $AuCl_3$, und theilt mit, dafs Er in dem Flammenspectrum von *Thalliumsalzen* noch einen nebelhaften Streifen mit der Wellenlänge 568·0, und im Funkenspectrum von geschmolzenem *kohlens. Lithion* einen Streifen von der Wellenlänge 413·0 gefunden habe.

J. N. Lockyer (2) hat nach der Ihm eigenen Methode (3) die *Abhängigkeit des Spectrums chemischer Verbindungen von denjenigen der Constituenten* erforscht. Die untersuchten Substanzen waren die Haloïdverbindungen von Blei, Strontian, Baryum, Magnesium und Natrium. Es ergab sich, dafs ein zusammengesetzter Körper ein ebenso bestimmtes Spectrum hat, wie ein einfacher; aber während das eines einfachen Körpers aus Linien besteht, deren Zahl und Dicke zum Theil bei Näherung der Moleküle zunehmen, besteht das Spectrum der Verbindung hauptsächlich aus cannelirten Banden, die in ähnlicher Weise zunehmen. Beide Arten von Spectren zeigen bei Lockyer's Beobachtungsart ihre langen und kurzen Linien oder Banden und die gröfsere Einfachheit oder Complicirtheit des Spectrums wird durch die gröfsere oder geringere Entfernung der Moleküle bestimmt. Die Wärme, welche auf eine Verbindung wirken mufs, um ihr Spectrum sichtbar zu machen, dissociirt die Verbindung je nach ihrer Flüchtigkeit. Die Zahl der auftretenden wirklichen metallischen Linien ist ein Maafs für den Grad der Dissociation; je zahlreicher sie erscheinen, um so mehr verschwinden die Banden der Verbindung. Die Anwendung dieser Resultate auf die Sonne läfst die Anwesenheit von chemischen Verbindungen an ihrer Oberfläche als sehr unwahrscheinlich

(1) Compt. rend. **77**, 1152. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **21**, 285; Ann. chim. phys. [4] **29**, 430; Compt. rend. **76**, 1399; Chem. News **28**, 175; Phil. Mag. [4] **46**, 407. — (3) Jahresber. f. 1872, 145.

erscheinen, während verschiedene Sternatmosphären solche höchst wahrscheinlich enthalten. — In mechanischen Mischungen, z. B. Legirungen von Metallen, verschwinden die Linien eines Metalls in dem Maafse, als sein Procentgehalt abnimmt, und zwar die kürzesten Linien zuerst. Lockyer und W. C. Roberts begründen hierauf (1) eine namentlich für Münzen zweckmäfsige *quantitative Spectralanalyse von Legirungen*. Der Erstere (2) fand in der Weiterführung dieser Untersuchungen, dafs die Coïncidenz von Linien in den Spectren verschiedener Metalle wohl immer auf Verunreinigungen eines Metalls durch das andere zurückzuführen seien. Folgende Regeln schienen sich überall zu bewahrheiten : 1) Wenn in den Spectren mehrerer Metalle Linien gemeinschaftlich vorkommen, so sind diese Linien nur in den seltensten Fällen in allen diesen Spectren von erster Ordnung der Länge; meist sind sie in einem Spectrum lang, in den anderen kürzer; 2) Wenn in den Spectren von Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom und Mangan Linien mit solchen des Calciums übereinstimmen, so sind sie in der Regel länger, in den Spectren anderer Metalle kürzer als die längsten Metalllinien; so dafs das Zusammenfallen langer starker Calciumlinien mit kurzen von Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom und Mangan auf Verunreinigung dieser Metalle durch Calcium schliefsen läfst. 3) Im Allgemeinen jedoch kann man sagen, dafs bei Coïncidenz einer Linie in mehreren Spectren dieselbe dem Metall eigenthümlich ist, das sie am längsten und glänzendsten zeigt. — Die Anwendung dieser Resultate auf die Untersuchung der Sonne liefs Strontium, Cadmium, Blei, Cerium und Uran als weitere Bestandtheile ihrer Atmosphäre erkennen.

In einem Bericht, den Lockyer der Pariser Academie über Seine Arbeiten abstattete (3), knüpft Er einige Speculationen über den Zustand an, in dem sich Metalle und Metalloïde in den Atmosphären der Sonne und anderer Sterne befinden

(1) Lond. R. Soc. Proc. **21**, 507. — (2) Daselbst 508. — (3) Compt. rend. **77**, 1347; Instit. 1873, 396.

könnten. Er stellt die Hypothese auf, dafs darin verschiedene Grade einer Dissociation in verschiedenen Schichten stattfinden und die Annäherung der Atome bis zu dem Grade verhindern, in welchem sie bei irdischen Temperaturen die Metalle, Metalloïde und ihre Verbindungen bilden. Berthelot (1) macht auf die von Seiten der physikalischen Chemie der Annahme einer weiteren Zerlegbarkeit gasförmiger Elemente entgegenstehenden Schwierigkeiten aufmerksam, worauf Dumas (2) erwiedert und einen Brief von Lockyer mittheilt, worin dieser die einatomigen metallischen Elemente vom geringsten specifischen Gewicht, voran den Wasserstoff, als die auch den höchsten Sterntemperaturen widerstehenden bezeichnet, während die Metalloïde, worunter auch Sauerstoff und Stickstoff, schon in der Sonnenatmosphäre dissociirt seien.

Der vom 18. bis 20. Aug. 1873 zu Schaffhausen versammelten Schweizerischen naturforschenden Gesellschaft berichtete L. Soret (3) über ein erfolgreiches Verfahren zum Studium der *ultravioletten Spectren.*

H. Emsmann (4) empfiehlt *salpetersaure Nickellösung als Absorptionspräparat.* Seinem Spectrum fehlen die Endfarben Roth und Violett gänzlich.

Eine wichtige Untersuchung über die *Chlorophyllfarbstoffe* hat G. Kraus (5) angestellt. Er fand die vier ersten Absorptionsbänder stets leicht erkennbar, die drei brechbareren als *F* nur dann, wenn die Lösung nur wenig concentrirt und die Schicht höchstens 1 cm dick war, weil sonst der ganze brechbarere Theil des Spectrums absorbirt wird. Ein mikroskopischer Beobachtungsapparat liefs die vollkommene Aehnlichkeit zwischen den Spectren der festen Chlorophyllkörner und der Lösung erkennen. Die Lage der Bänder hängt von der Dichte des Lösungsmittels ab. Die Bänder werden um so mehr nach dem

(1) Compt. rend. **77**, 1352; ausführl. Instit. 1873, 403.— (2) Compt. rend. **77**, 1357.— (3) N. Arch. ph. nat. **48**, 58.— (4) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **6**, 334. — (5) G. Kraus, zur Kenntnifs der Chlorophyllfarbstoffe, Stuttgart 1872; im Ausz. N. Arch. ph. nat. **46**, 359.

rothen Ende hin verschoben, je dichter dieses Mittel ist. Eine Temperaturerhöhung macht die Bänder undeutlicher und bringt sie zum Verschwinden. — Die entfärbende Einwirkung des Lichtes vermindert die Breite der drei ersten Bänder, vermehrt die des vierten und bringt die drei brechbarsten zum Verschwinden, während im Dunkelgrün ein neues Band neben dem vierten auftritt. Zugleich wird das erste Band etwas gegen das rothe Ende, die drei folgenden etwas gegen Violett verschoben. Säuren ändern das Chlorophyll entschieden und verleihen ihm ein Spectrum ähnlich dem eben beschriebenen des entfärbten Chlorophylls. Indem Kraus die alkoholische Chlorophylllösung mit Benzin behandelte und dann die beiden Flüssigkeiten sich sondern liefs, erhielt er eine blaugrüne Benzinlösung von Cyanophyll und eine sehr glänzend goldgelbe alkoholische von Xanthophyll. Diese giebt drei Absorptionsbanden im brechbarsten Theil des Spectrums, jenseits *F*, und fluorescirt nicht. Sie wird durch Salzsäure und Schwefelsäure blaugrün gefärbt und erhält ein Spectrum, das demjenigen des Chlorophylls in Nichts ähnlich ist, sondern dem von Frémy's Cyanophyll (1) genau gleicht. Das Spectrum des Chlorophyllauszugs aus farblosen Pflanzen ist mit dem des Xanthophylls identisch. Die blaugrüne Cyanophylllösung in Benzin hat ein dem Chlorophyll unterhalb *F* ganz gleiches Spectrum, das durch Superposition des Xanthophyllspectrums mit dem des Chlorophylls identisch wird. Die Lösung fluorescirt stark und etwas intensiver roth als Chlorophyll. Das Cyanophyll wird durch wenige Tropfen Säure entfärbt und verleiht dem Chlorophyll seine Empfindlichkeit.

J. Chautard (2) hat Seine Arbeit über *Chlorophyll* fortgesetzt (3) und beschränkt, von Millardet (4) auf die früheren, namentlich deutschen Arbeiten aufmerksam gemacht, Seine ferneren Mittheilungen auf die von jenen abweichenden, oder sie ergänzenden Resultate. Er fafst diese schliefslich etwa folgen-

(1) Jahresber. f. 1860, 533. — (2) Compt. rend. **76**, 103, 570, 1081, 1066, 1273; Pharm. J. Trans. [3] **3**, 1014; Phil. Mag. [4] **46**, 335. — (3) Jahresber. f. 1872, 136. — (4) Compt. rend. **76**, 105.

dermafsen zusammen (1). 1) Unter den Absorptionsstreifen des Chlorophylls zeichnet sich der im Roth als besonders charakteristisch aus a) durch seine Empfindlichkeit, d. h. seine scharfe Begrenzung, seine feste Lage und eine selbst bis zu Lösungen von $^1/_{10000}$ reichende Beständigkeit; b) durch seine Sicherheit, insofern er sich bei Alkalizusatz in zwei spaltet, was bei keiner anderen Flüssigkeit mit ähnlich gelegenen Spectralstreifen vorkommt; c) durch die Allgemeinheit, mit welcher er überall zu finden ist, wo reines oder modificirtes Chlorophyll zugegen ist. 2) Das Chlorophyll besteht in den Pflanzen in drei spectroskopisch deutlich charakterisirten Zuständen : a) in den jungen, sich entfaltenden Blättern ist es von sehr unbeständiger Zusammensetzung und giebt unter der Einwirkung von Salzsäure zufällige vorübergehende Banden. b) In der alkoholischen Lösung der frischen ausgewachsenen Blätter erregt dieselbe Säure ein ganz anderes zufälliges, aber permanentes Bandensystem. c) In der alkoholischen Lösung welkender Blätter oder in modificirter Lösung von frischen Blättern erscheint das zufällige permanente Bandensystem ohne Beihülfe von Säure. 3) Das Chlorophyll, soweit es durch jenes Absorptionsband im Roth charakterisirt wird, ist weniger leicht zerstörbar als man gewöhnlich glaubt. Es widersteht der Einwirkung von Jod, der Säuren und Alkalien, selbst der Verdauung (denn es findet sich im alkoholischen Auszug der Excremente bei Menschen und pflanzenfressenden Thieren) und läfst sich selbst nach beträchtlicher Zeit noch vermöge der rothen Absorptionsbande nachweisen. Wenn der alkoholische Auszug durch Luft und Sonnenlicht rasch zerstört wird, so widerstehen die öligen Lösungen denselben Einflüssen sehr lange Zeit.

H. Pocklington (2) unterwirft die Chautard'schen Arbeiten einer scharfen Kritik, indem Er auf die Vielheit der von Chlorophyll in verschiedenen Pflanzen und in verschiedenen Vegetationsstadien derselben Pflanze dargebotenen Spectraler-

(1) Compt. rend. **77**, 596. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 61.

scheinungen hinweist und auf eine Classification dieser Farbstoffe von H. C. Sorby (1) in fünf Familien : Chlorophyll, Xanthophyll, Erythrophyll, Chrysotannin und Phaiophyll aufmerksam macht. Nach Pocklington's Versuchen rühren Chautard's *zufällige* Banden daher, daſs Dieser wässerigen Alkohol zur Herstellung seiner Lösungen anwandte und wässerige Auszüge von Blättern stets Erythrophyll, Chrysotannin und Chrysophyll enthalten. Bei Anwendung von reinem Alkohol oder Aether erhält man nie zufällige Banden. Bezüglich des Einflusses des Lösungsmittels findet also volle Uebereinstimmung zwischen Pocklington und Kraus statt.

A. Lallemand's (2) fortgesetzte Untersuchungen (3) über die *innere Beleuchtung* ergeben, daſs *alle* durchsichtigen Körper bezüglich ihrer Illumination zwei sich superponirende Wirkungen offenbaren; die eine Strahlengattung rührt von einer directen seitlichen Fortpflanzung des einfallenden Lichts her, ist von gleicher Wellenlänge mit diesem und theilweise oder ganz polarisirt, je nachdem dieses natürliches oder polarisirtes Licht ist; die andere Strahlengattung ist stets unpolarisirt und häufig von geringerer Brechbarkeit als das einfallende Licht; es ist in durchsichtigen Körpern das Fluorescenzlicht, in undurchsichtigen die Körperfarbe. Die Fluorescenz kann als eine ganz allgemeine Eigenschaft der Körper bezeichnet werden, indem selbst die reinsten Flüssigkeiten, wie z. B. durch Druck condensirte schweflige Säure und Cyan sie zeigen. Nur ganz reiner Quarz und Steinsalz werden deutlich erleuchtet, ohne zu fluoresciren. Kalkspath fluorescirt röthlichorange und zwar durch den ordentlichen Strahl etwas lebhafter und dunkler roth als durch den auſserordentlichen; die isochromatische Erleuchtung ist aber bei ihm verschwindend. Farbloser Fluſsspath vereinigt beide Eigenschaften in hohem Grad; er fluorescirt violettindigo. Reines Naphtalin in Alkohol gelöst giebt ein lebhaftes indigo-

(1) Quarterly Journal of Microscopical Science **[illegible]**, 64. — (2) Compt. rend. **77**, 1216. — (3) Jahresber. f. 1871, 175.

blaues Fluorescenzlicht, dessen Spectrum hauptsächlich die Strahlen zwischen *F* und *G*, aber auch die übrigen Farben zeigt. Rasch gekühltes Glas giebt bei Einfall von polarisirtem Licht an gewissen Punkten eine Spur weifsen, theilweise polarisirten Lichtes, an anderen Punkten natürliches von gelblichgrüner oder bläulichgrüner Farbe, je nach der Fluorescenz der Glassorte. Es hängt diefs mit der durch die inneren Spannungsverhältnisse bedingten Doppelbrechung zusammen.

H. Morton (1) hat die Fluorescenz- und Absorptionsspectren des von Ihm aus Petroleumrückständen dargestellten *Thallens* (2) im festen und gelösten Zustand genauer untersucht, beschrieben und aufgezeichnet. Das feste Thallen hat keine andere Absorption, als die von seiner prachtvollen grünen Fluorescenz herrührende, seine beiden Spectra sind genau complementär. In allen Lösungen besitzt es eine starke blaue Fluorescenz, und sämmtliche Bänder erscheinen nach dem brechbaren Ende des Spectrums verschoben, in je nach dem Lösungsmittel verschiedenem Grade. Längere Insolation, sowie Temperaturerhöhung bringen die Fluorescenzbänder allmählich, vom rothen Ende her beginnend, zum Verschwinden.

Die Untersuchungen von H. Morton und H. C. Bolton (3) über die *Fluorescenz- und Absorptionsspectren der Uransalze* erstrecken sich über bedeutend mehr Substanzen als E. Becquerel (4) untersucht hat. Die von diesem Physiker entdeckten Gesetzmäfsigkeiten wurden bestätigt gefunden und weitere zugefügt. Während bei allen Salzen die so ähnlichen und gleichmäfsig vertheilten Banden des Fluorescenzlichtes im Spectralgebiet von *C* bis *F* liegen, finden sich aufser den ihnen entsprechenden noch weitere, nicht von der Fluorescenz herrührende Absorptionsbänder zwischen *F* und *H*, die ebenfalls ziemlich ähnlich und ziemlich regelmäfsig vertheilt sind. Die Intensitäts-

(1) Phil. Mag. [4] **46**, 89; N. Arch. ph. nat. [2] **48**, 250. — (2) Jahresber. f. 1872, 151. — (3) Am. Chemist **3**, 361, 401; **4**, 1, 41, 81; Chem. News **28**, 47, 113, 164, 233, 244, 257, 268; Monit. scientif. [3] **3**, 963. — (4) Jahresber. f. 1872, 152.

curven der Spectra zeigen charakteristische Unterschiede zwischen gewissen Salzen und sind zur chemischen Unterscheidung geeignet. In fast allen Fällen nimmt die Intensität in den Banden nach einer Seite hin schneller ab als nach der anderen und zwar meistens schneller nach der brechbareren Seite. Ein Band ist in der Regel der Typus für alle; hiervon machen jedoch die meisten Doppelacetate, besonders das mit Natron, Ausnahmen. Doppelsalze mit derselben Säure haben meist ähnlichen Bändertypus, doch giebt es Ausnahmen. Die einfachen und Doppelsalze derselben Säure haben aber meist keinen übereinstimmenden Typus. In mehreren Fällen liefs sich vermöge des Spectroskops sehr deutlich eine innere Zersetzung des Salzes verfolgen. Wenn z. B. das wasserhaltige schwefels. Uranoxyd-Ammoniak erhitzt wird, so geht es zuerst in das wasserfreie Salz über und schliefslich in ein neues Salz von der Zusammensetzung $2(U_2O_3SO_3) + NH_4OSO_3$. Die drei Salze haben ähnliche, aber durch die Lage und die Intensitätsverhältnisse deutlich von einander unterschiedene Spectren. Bei langsamem Erhitzen des ursprünglichen Hydrats zeigt sich erst neben seinem Spectrum das des wasserfreien Salzes in zunehmender Stärke, während das des Hydrats allmählich erbleicht. In derselben Weise findet der Uebergang zum neuen Doppelsalz statt. Das Absorptionsspectrum verschiedener Salze ist sehr verschieden und während Lösung in vielen Fällen die Fluorescenz stark beeinflufst, hat sie manchmal nur wenig Einflufs auf die Absorptionsbänder. Das einfache und die doppelten Acetate, deren Absorptionsspectra im festen Zustande sehr verschieden sind, zeigen in Lösung sämmtlich genau dasselbe Spectrum, so dafs mit grofser Wahrscheinlichkeit geschlossen werden kann, dafs kein Doppelacetat in Lösung existiren kann, sondern darin zerfällt. Aehnliche Schlüsse liefsen sich bei Sulfaten, Oxychloriden u. a. ziehen. Verschiedene Lösungsmittel wirken in verschiedenem Maafse verrückend auf die Banden. Die Wärme vermindert wie bekannt die Fluorescenz. Bei wasserfreiem schwefels. Uranoxyd-Ammoniak zeigte sich die Fluorescenz bei 140° C. bedeutend vermindert, bei 260° zerstört. Das essigs. Uranoxyd-

Natron verliert schon bei 116° alle meſsbaren Fluorescenzbanden. Während der Erwärmung rücken die Bänder etwas gegen das rothe Ende. Nach Abkühlung ist wieder Alles wie vorher. Die Lösungen verlieren ihre Fluorescenz schon früher. Manche Salze, besonders stark die Carbonate, erfahren eine Abwärtsverschiebung der Absorptionsbänder durch Wärme; andere Salze, vorzüglich das Nitrat, aber auch die Acetate, zeigen erwärmt keine Verschiebung, aber eine deutliche Vermehrung der allgemeinen Absorption. — Die Untersuchung erstreckt sich über 19 essigs. Salze, 4 arsens., 1 bors., 3 citronens., das ameisens. und das salpeters. Uranoxyd, 2 oxals., 7 phosphors., 19 schwefels. und 7 urans. Salze; ferner über 4 Oxyde, 4 Chloride, 8 Fluoride. Hierunter befinden sich verschiedene zum ersten Mal dargestellte Salze.

Einige neu von Morton (1) hergestellte basische Doppelsalze des Uranoxyds zeigten continuirliche Fluorescenzspectra, einige in Combination mit Bandenspectrum.

E. Becquerel (2) hat eine Methode angegeben, um im infrarothen Theil des Spectrums Wellenlängen mittelst ihrer *Phosphorescenz* zu messen.

G. Seelhorst (3) berichtet über Darstellung *künstlicher Phosphore*, die Er zumeist nach A. Forster's (4) Vorschriften bereitete, während Ihn die von Becquerel gegebenen wenig befriedigten.

J. W. Draper (5) bringt das thatsächliche Beweismaterial für Seine reformirenden Ideeen bezüglich der *Vertheilung der chemischen Wirkungen im Spectrum* (6) herbei. Daſs alle Strahlengattungen chemische Wirkungen hervorbringen können, wird bewiesen 1) durch das Verhalten von Jodsilber, welches einem reinen Spectrum ausgesetzt zwar zuerst und am stärksten in den brechbarsten Theilen, nach längerer Einwirkung des Lichts aber

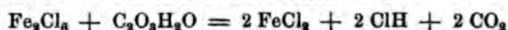
(1) Am. Chemist **4**, 125, siehe hierüber auch den unorganischen Theil dieses Jahresberichts. — (2) Compt. rend. **77**, 302. — (3) Dingl. pol. J. **207**, 220. — (4) Jahresber. f. 1868, 107. — (5) Sill. Am. J. [3] **5**, 25, 91. — (6) Jahresber. f. 1872, 129.

auch in den weniger brechbaren zersetzt wird. In ganz anderer Weise zeigt sich die Wirkung der letzteren Strahlen, wenn mit dem Spectrum gleichzeitig oder kurz zuvor schwaches diffuses Tageslicht auf die Platte wirkt. Nachdem das Bild durch Quecksilberdämpfe entwickelt ist, zeigt sich, dafs alle Spectralstrahlen wirksam waren; sogar die Linien α β γ im Ultraroth werden sichtbar. Auf der fertigen Photographie erscheint auf hellem Grunde ein Spectralbild, dessen brechbarer Theil bläulich oder olivenfarbig ist, während der minder brechbare tief schwarz erscheint, mit weifsen Frauenhofer'schen Linien. Der Anblick der Platten lehrt, dafs die brechbareren Strahlen die Wirkung des Tageslichts befördern, die minder brechbaren sie zum Stillstand bringen. 2) Durch das Verhalten von Pechen und Harzen. Erdpech in Benzin gelöst und nach 5 Minuten langer Spectralbestrahlung durch eine Mischung von Benzin und Alkohol entwickelt zeigt ein Spectralbild von unterhalb *A* bis über *H*. 3) Durch die Wirkung des Lichts auf die Kohlensäurezerlegung in Pflanzen, welche nach Draper's Versuchen durch die Strahlen zwischen *B* und *F* gefördert wird, mit einem Maximum im Gelb; dieselben Strahlen bewirken das Grünwerden der Blätter (1). 4) Durch die zerstörende Einwirkung des Lichts auf Blumenfarben (2), welche nach dem von Grotthus aufgestellten Gesetze so vor sich geht, dafs jede Pflanzenfarbe durch diejenigen Strahlen zerstört wird, deren Mischung die Complementärfarbe zu jener Farbe ergiebt. 5) Durch die erst von Draper selbst (3) später von Bunsen und von Roscoe (4) gefundene Thatsache, dafs auf Chlorwasserstoffknallgas alle Strahlen, wenn auch in verschiedener Stärke wirksam sind. 6) Durch die von Gardner (5) zuerst beobachtete Thatsache,

(1) Phil. Mag. Sept. 1843. — (2) Besonders von J. Herschel untersucht Phil. Trans. 1842. — (3) Phil. Mag. Dec. 1843. — (4) Jahresber. f. 1855, 173; f. 1856, 185. — (5) Phil. Mag. Jan. 1844. — In derselben Arbeit theilt auch Gardner die Beobachtung mit, dafs ätherischer Chlorophyllauszug nur durch die rothen, blauen und violetten Strahlen entfärbt wird, d. h. also nur durch diejenigen, welche zu seiner Bildung in den Pflanzen nichts beitragen.

dafs eine Reihe im Dunkeln aufgeschossener Pflänzchen vom Spectrum bestrahlt, sich sämmtlich dem vom Indigo bestrahlten Stengel zuwenden, dieser selbst aber dem Strahl entgegen. — Zur Bekräftigung des Satzes, dafs die auf eine Substanz chemisch wirksamen Strahlen durch deren Absorptionseigenschaften bestimmt sind, werden angeführt : 1) Das Verhalten des Jodsilbers. Die verschieden gefärbten Schichten, die durch verschieden lange Einwirkung von Joddampf auf eine metallische Silberplatte entstehn, sind in sehr verschiedener Weise lichtempfindlich. Jede derselben wird durch diejenigen Strahlen nicht afficirt, welche sie reflectirt; nur die absorbirten sind wirksam. Die Lichtempfindlichkeit hängt also nicht allein von der chemischen, sondern von der optischen Natur des Jodids ab. Bei jeder Schicht vergeht eine gewisse Zeit bis eine sichtbare Wirkung eintritt. Es mufs eine gewisse Quantität von Strahlen verschluckt werden. Dann aber geht die Wirkung proportional der Zeit weiter. 2) Die durch ältere und neuere Versuche festgestellte Thatsache, dafs Chlorgas gerade die Strahlen absorbirt, welche die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff bewirken (1).

E. Marchand (2) hat die *chemische Intensität des Sonnenlichtes* dadurch zu bestimmen gesucht, dafs er eine Mischung von Eisenchlorid und Oxalsäure im Aequivalentverhältnifs gelöst dem Sonnen- resp. Tageslicht aussetzte. Die unter dem Einflufs der Insolation stattfindende Reaction :



$$Fe_2Cl_6 + C_2O_3H_2O = 2\,FeCl_2 + 2\,ClH + 2\,CO_2$$

lieferte Kohlensäure, deren Volum gemessen wurde. Der in 1 Min. entwickelten Kohlensäuremenge entspricht eine gewisse Wärmemenge (nach Favre entspricht der Oxydation von 1 g Oxalsäure die Entwickelung von 0·670 cal) und diese betrachtet Marchand als Maafs der chemischen Kraft der Sonnenstrahlen.

(1) Ausführlichen Bericht über die einschlagenden früheren Arbeiten von Draper, Herschel und E. Becquerel findet man in E. Becquerel, la lumière, ses causes et ses effets, Paris 1868. — (2) Ann. chim. phys. [4] **30**, 302; im Ausz. Compt. rend. **76**, 762.

Die Versuchsflüssigkeit wird von den blauen Strahlen zwischen *F* und *G* am stärksten zersetzt. Wenn die Flüssigkeit mit einer horizontal exponirten Glasfläche in beständiger Berührung war, so ist bei einer mittleren Sonnenhöhe *h* die auf 1 qcm erzeugte Menge Kohlensäure in cbcm ausgedrückt :

$$m = 0{\cdot}00092300 + 0{\cdot}00000729\ (h - 1).$$

Wurde durch einen Heliostat die Fläche den Strahlen immer senkrecht ausgesetzt, so war :

$$m' = 0{\cdot}001394 + 0{\cdot}000002\ (h - 1).$$

Die Zahlen gelten für das Meeresniveau bei Fécamp am Canal La Manche, für ganz heiteren Himmel. Die chemischen Strahlungen werden durch Wind nicht geändert, wohl aber durch Wolken. Hell beleuchtete Cirri und Cumuli vermehren die Reaction. Das *chemische Klima* von Fécamp ist durch vierjährige Beobachtungen, deren Monatsresultate in Tabellenform mitgetheilt sind, bestimmt worden. Mit Recht macht E. Becquerel (1) darauf aufmerksam, dafs diese Resultate nur einen sehr relativen Werth haben und nicht als ein Maafs für die chemische Wirkung angesehen werden können, deren die Sonnenstrahlen überhaupt fähig seien, weil Strahlen, die auf diese Versuchsflüssigkeit ohne allen Einflufs seien, in anderen Medien eine sehr erhebliche Wirkung hervorbringen könnten.

J. Henrivaux (2) bemerkt, dafs ein Theil der von Gaffield (3) mitgetheilten Resultate über die *Färbungen des Glases durch Insolation* bereits durch Pelouze und Andere (4) erhalten seien. Er fügt hinzu, dafs die Färbung der manganhaltigen Gläser eine Oxydationserscheinung sei, die ausbleibt, wenn man eine niedere Sauerstoffverbindung des Mangans verwendet oder der Violett gebenden Mischung ein halbes Procent Holzkohle zusetzt. Auch verschwindet die violette Farbe eines Glases im Reductionsfeuer.

(1) Ann. chim. phys. [4] **30**, 572. — (2) Bull. soc. chim. [2] **19**, 54. — (3) Jahresber. f. 1872, 131. — (4) Jahresber. f. 1857, 629; f. 1865, 801.

E. Budde (1) hat in Folge neuer Versuche über die *Einwirkung des Lichtes auf freies Chlor* Seine früher ausgesprochene Ansicht (2) über die Art dieser Wirkung modificiren müssen. Durch diese Versuche ist festgestellt, dafs Chlorgas durch Bestrahlung mit Licht von hoher Brechbarkeit eine stationäre Temperaturerhöhung, bez. im Differentialthermometer, dessen eine Kugel mit Chlorgas, die andere mit Luft gefüllt ist, und das Budde *Chlorthermoskop* nennt, eine gröfsere Ausdehnung als Luft erfährt. Diese Erwärmung läfst sich durch die von Tyndall (3) nachgewiesene grofse Absorptionsfähigkeit des Chlors für die stark brechbaren Strahlen und die geringe für die wenig brechbaren erklären. Die Wärme wird von der Chlorkugel viel langsamer als von der Luftkugel ausgestrahlt, weil auch die Emissionsfähigkeit des Chlors für die minder brechbaren Strahlen entsprechend gering ist. Die Annahme eines Zerfalls der Chlormoleküle in Atome ist nicht nothwendig, wird aber von dem Autor doch für wahrscheinlich gehalten.

O. Loew (4) hat eine *Wirkung des Sonnenlichts auf schweflige Säure* constatirt. Verdünnte Lösungen von schwefliger Säure in verschlossenen Glasröhren einen ganzen Sommer über den Sonnenstrahlen ausgesetzt blieben 2 Monate lang ganz klar, dann entstand eine mit der Zeit wachsende Trübung. Es wurde Schwefel ausgeschieden, der befreite Sauerstoff dagegen zu Schwefelsäurebildung verwandt. — Lösungen von Schwefelsäure, von schwefels. und schwefligs. Salzen wurden unter ganz gleichen Umständen vom Licht nicht beeinflufst.

J. Reynolds (5) ist durch Budde's frühere Versuche über die Einwirkung des Lichts auf Chlor und deren damalige Interpretation (6) zur Aufstellung einer *Theorie der Lichtwirkung auf Jodsilber* veranlafst worden. Indem Er Jod als

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **6**, 477. — (2) Jahresber. f. 1871, 180. — (3) Phil. Trans. 1862, 65; Phil. Mag. [4] **24**, 278; Pogg. Ann. **116**, 10. — (4) Instit. 1873, 67; aus Amer., J. **39**, Nr. 147. — (5) Chem. News **27**, 33. — (6) Jahresber. f. 1871, 180; siehe hingegen Budde's vorstehende neuere Erklärung.

dreiwerthig annimmt, betrachtet Er das gewöhnliche Jodsilbermolekül als eine Verbindung von 2 Atomen Silber und 2 Atomen Jod mit 4 freien, sich zu 2 und 2 sättigenden Verwandtschaftseinheiten. Die Lichtwirkung bestehe dann in der Trennung dieses Moleküls in 2 mit je 2 freien Verwandtschaftseinheiten, die sich bei dem sogenannten sauren Entwickelungsprocefs durch Silber aus der Entwickelungsflüssigkeit sättigen und das Subjodid AgJ_3 bilden, wobei nicht ausgeschlossen sei, dafs die von dem exponirten Jodsilber ausgeübte Anziehung gleichzeitig den Niederschlag von metallischem Silber begünstige. Die Fixation mit unterschwefligs. Natron oder ähnlichen Agentien bestehe in der Zersetzung des Subjodids, wobei gewöhnliches Jodid in Lösung gehe und der Silberüberschufs als Bild sich niederschlage.

Herm. Vogel (1) hat Mittel angegeben, die *Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers* auch auf die weniger brechbaren Theile des Spectrums auszudehnen, indem Er ganz in Uebereinstimmung mit Draper fand, dafs bei der Empfindlichkeit photographischer Platten nicht nur die optische Absorptionsfähigkeit der empfindlichen Silbersalze selbst, sondern auch die optische Absorptionsfähigkeit beigemengter Substanzen eine wichtige Rolle spielt. Während nasse Bromsilberplatten unter Silberlösung bei saurer Entwickelung eine Empfindlichkeit bis zur Mitte zwischen *D* und *E* also nahezu bis Gelb gaben, mit stark hervortretendem Maximum im Dunkelblau zwischen *F* und *G*, war trockenes Bromsilber bis über *D* hinaus, also bis ins Orange hinein empfindlich, zeigte aber im Blau eine viel schwächere Wirkung und langsamere Abnahme derselben gegen *D* hin. Der Ueberzug von Silberlösung scheint also die blauen Strahlen vorzugsweise zu absorbiren. Setzt man dem zur Herstellung der Trockenplatten dienenden Bromcollodium Corallin zu, welches im gelben Spectralbezirk *D* bis *E* starke Absorption ausübt, so wird die Platte im Gelb fast ebenso empfindlich wie im Indigo,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1802; Pogg. Ann. 150, 453.

dazwischen unempfindlicher. Grüne Anilinstoffe, die Roth zwischen *C* und *D* absorbiren, machen das Bromsilber empfindlich gegen diese rothen Strahlen.

Die in England von Wortley verfertigten *Trockenplatten* sind mit einem gelben Ueberzug versehen, und erhalten dadurch eine verstärkte Empfindlichkeit im Grün, die nach den beiden Seiten hin abnimmt, um erst im Dunkelblau wieder zuzunehmen (1).

Herm. Vogel (2) hat die alte Beobachtung Becquerel's (3), dafs eine Chlorsilberschicht, auf welcher durch kurze Exponirung gegen Sonnenlicht oder diffuses Tageslicht der schwache Anfang einer Wirkung bemerklich wurde, sich bei darauf folgender Beleuchtung durch ein Spectrum auch gegen die rothen und gelben Strahlen empfindlich zeigte, für *Brom-* und *Jodsilber* nicht bestätigt gefunden, obwohl Becquerel auch für diese Körper den wenig brechbaren Strahlen die Fähigkeit als die Wirkung *fortsetzende Strahlen* (rayons continuateurs im Gegensatz zu den rayons excitateurs) zu fungiren zuschrieb. Die Erscheinung am Chlorsilber erklärt Vogel dadurch, dafs bei der ersten Exposition eine geringe Menge von Silberchlorür entstehe, welche Verbindung gegen die rothen und gelben Strahlen mpfindlich ist. Diese geringe Menge Chlorür wird, so lange noch Silberchlorid vorhanden ist, stets ergänzt, indem von dem ausgeschiedenen metallischen Silber ein Theil mit dem Chlorid sich zu Chlorür verbinden kann. Die Empfindlichkeit des Silberchlorürs gegen die rothen, gelben und grünen Strahlen wird schon durch seine violette Farbe, d. h. seine Fähigkeit die violetten Strahlen zu reflectiren, angekündigt. Bei Brom- und Jodsilber fehlt mit der violetten Farbe auch jene Eigenschaft.

H. Draper (4) veröffentlicht die sehr gelungene Albertotypie eines *photographirten Diffractionsspectrums.*

(1) Vgl. hiermit die Erfahrungen von Schultz-Sellack, Jahresber. f. 1871, 181 ff. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1498. — (3) Ann. chim. phys. Nov. 1843. — (4) Sill. Am. J. [3] **6**, 401; Phil. Mag. [4] **46**, 417.

A. Vogel (1) hat durch Versuche festzustellen gesucht, ob *das durch* grüne und andersfarbige *Blätter hindurch gegangene Licht* noch zu chemischer Zersetzung auf photographischen Platten fähig ist. Die Resultate waren so verschieden und von so viel zufälligen äufseren Umständen abhängig, dafs der Autor kein Endurtheil abzugeben wagt.

Die Frage nach der *Wirkung der verschiedenen Spectralfarben auf die Kohlensäurezerlegung der Pflanzen* hat W. Pfeffer (2) durch neue (3) Versuche ihrer Lösung näher zu bringen gesucht. Er wendet sich namentlich gegen Lommel's Satz (4), dafs diejenigen Strahlen die wirksamsten seien, die im Chlorophyll am vollständigsten absorbirt würden und zugleich eine bedeutende mechanische Intensität besäfsen. Dieser Satz ist theoretisch unhaltbar gegenüber der von Gerland über allen Zweifel erhobenen Thatsache, dafs Chlorophylllösungen, die selbst niemals bei Beleuchtung Kohlensäure zu zerlegen im Stande sind, sondern im Gegentheil durch das Licht oxydirt werden, die Absorptionsstreifen zeigen. Es kann also Kohlensäurezerlegung und Absorption nicht unwandelbar mit einander verbunden sein. Directe Versuche über die Schwächung der Lichtstrahlen beim Durchgang durch assimilirende und nicht assimilirende Blätter sind erfolglos, weil die geleistete chemische Arbeit in allen Fällen so aufserordentlich gering ist, dafs eine merkliche Schwächung der Strahlen nicht eintritt. Ein Zahlenbeispiel dient zum Beleg. — Die Versuche Pfeffer's hatten zum Zweck, die Zersetzungskraft von Strahlen oder Strahlengruppen bestimmter Brechbarkeit empirisch festzustellen und wurden in der Weise angestellt, dafs die in einem wassergefüllten Rohr eingeschlossene grüne Pflanze (Elodea canadensis) nacheinander den verschiedenen Parthieen eines 23 cm langen, 5 cm breiten Sonnenspectrums ausgesetzt und die in einer be-

(1) N. Rep. Pharm. **22**, 467 aus den Sitzungsber. der k. bayr. Acad. 1872, Heft 2. — (2) Botanische Zeitung 1872, Nr. 23 bis 25; im Ausz. Pogg. Ann. **148**, 86; Chem. News **27**, 133. — (3) Frühere findet man erwähnt Jahresber. f. 1871, 186. — (4) Ebendaselbst.

stimmten Zeit jedesmal aufsteigenden Gasblasen gezählt wurden. Wiewohl die Genauigkeit dieser Methode nicht sehr grofs ist, genügt sie doch um zu beweisen, dafs die verhältnifsmäfsige Zersetzungskraft der verschieden brechbaren Strahlen im Allgemeinen der Helligkeit entspricht, mit welcher uns die entsprechenden Bezirke des Spectrums erscheinen. Die Zersetzungscurve hat nur das eine Maximum im Gelb und fällt zu beiden Seiten stetig. Setzt man die für Gelb gefundene Blasenzahl = 100, so ergaben sich die Mittelwerthe: Roth 25·4, Orange 63·0, Grün 37·2, Blau 22·1, Indigo 13·5, Violett 7.1. Es wurde auch eine Chlorophylllösung vor den Spalt gebracht, die Pflanze dann dem Absorptionsstreifen zwischen *B* und *C* ausgesetzt und die Blasenzahl mit der unter gleichen Umständen im hellsten Gelb entwickelten verglichen. Das Verhältnifs war 29·1 : 100. Nach einer Notiz über neue Untersuchungen von Timiraeseff (1) auf demselben Gebiet soll „die Zersetzungscurve nicht mit dem Lichtspectrum zusammenfallen, sondern mehr mit dem Absorptionsspectrum des Chlorophylls übereinstimmen."

Schon durch Pfeffer's Resultate werden N. J. C. Müller's (2) Versuche widerlegt, denen auch E. Gerland (3) besonders entgegentritt, indem Er zeigt, dafs jene Versuche in zu geringer Anzahl angestellt sind und unter sich mangelhaft übereinstimmen. Auch Lommel's Behauptung tritt Dieser mit dem Resultate eines Parallelversuchs entgegen, wonach eine Pflanze, zu welcher das Tageslicht nur nach Durchstrahlung einer möglichst frisch erhaltenen Chlorophylllösung gelangen kann, keineswegs so in der Vegetation zurückbleibt, wie eine im völligen Dunkel stehende. Gegen Kraus (4), der die Verschiebung der Absorptionsstreifen im Spectrum frischer Blätter durch die gröfsere Dichtigkeit des Auflösungsmittels des Chlorophylls in den Blättern verglichen mit der des Alkohols oder Aethers hervorge-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1212. — (2) Botanische Untersuchungen, 1. Heft, Heidelberg 1872. — (3) Pogg. Ann. **148**, 99. — (4) Siehe oben S. 154.

bracht glaubt, führt Gerland Versuche mit verschieden dichten Lösungen auf, wo sich keine Verschiebung wahrnehmen liefs. Den Grund dieser scheinbaren Verschiebung hat indessen schon Timiraeseff (1) angegeben.

J. E. Dibbits (2) hat die Ablenkung der Polarisationsebene durch folgende *Cinchoninsalze* untersucht : 1) Saures essigs. Cinchonin, 2) saures salzs. Cinchonin, 3) eine Mischung von 1 Aeq. des letzteren Salzes und 2 Aeq. essigs. Natron, 4) eine Mischung von 1 Aeq. des ersten Salzes mit 2 Aeq. Chlornatrium. Er wandte jedesmal solche Verdünnung an, dafs sich 4 g Cinchonin in 125 cbcm der Lösung befanden. Es ergab sich, dafs die beiden Mischungen die Polarisationsebene um denselben Winkel ablenken, wie das saure essigs. Cinchonin, woraus zu schliefsen ist, dafs in den Mischungen nur die Verbindungen saures essigs. Cinchonin und Chlornatrium bestehen, entgegen dem Berthollet'schen Gesetz, wonach alle vier denkbaren Salze vorhanden sein müfsten.

A. C. Oudemans jun. (3) hat Versuche angestellt über den *Einflufs optisch und chemisch inactiver Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen optisch activer Substanzen.* Ueber diesen Einflufs liegen einige Beobachtungen von Biot (4) und von Jodin (5) vor. Die folgende Tabelle enthält die Resultate von Oudemans. Es bedeutet darin c den Concentrationsgrad d. h. das Verhältnifs des Gewichtes der gelösten activen Substanz zum Gewicht der Lösung ; (α) ist das specifische Drehungsvermögen nach Biot's Definition. Aus der Tabelle geht hervor, dafs verschiedene Substanzen sehr verschiedene Einwirkungen von Seiten der Lösungsmittel erfahren.

(1) Jahresber. f. 1872, 137. — (2) Arch. néerland. **8**, 323 ; die Arbeit ist eine nachgelassene des Verfassers und schon vor zwei Jahren ausgeführt. — (3) Pogg. Ann. **148**, 337 ; Ann. Chem. Pharm. **166**, 65 ; Chem. News **27**, 300. — (4) Mém. de l'Acad. de Paris **5**, 93. — (5) Jahresber. f. 1864, 573.

Substanz	Lösungsmittel	c	(α)
Rohrzucker	Wasser	0·056	+ 66°·9
"	Alkohol 50 Proc.	0·050	+ 66·4
Leichtes Cubebenöl	Unvermischt	—	— 40·8
"	Alkohol	0·061	— 41·6
"	Benzol	0·060	— 41·6
"	Chloroform	0·075	— 41·7
Cinchonin	Alkohol	0·006 bis 0·008	+ 228
"	Chloroform	0·004 bis 0·005	+ 212
Schwefels. Cinchonin	Wasser	0·014	+ 169
"	Alkohol	0·023	+ 191
"	Alkohol	0·055	+ 193
Salpeters. Cinchonin	Wasser	0·020	+ 154
"	Alkohol	0·022	+ 172
Salzs. Cinchonin	Wasser	0·016	+ 162
"	Wasser	0·026	+ 158
"	Wasser	0·031	+ 156
"	Alkohol 93 Proc.	0·054	+ 175
Brucin	Alkohol	0·054	— 35
"	Chloroform	0·019	— 127
"	Chloroform	0·049	— 119
Podocarpinsäure	Alkohol	0·04	+ 136
"	Alkohol 93 Proc.	0·09	+ 136
"	Aether	0·04	+ 130
"	Aether	0·07	+ 130
Podocarpins. Natron	Wasser	0·046	+ 82
"	Wasser	0·064	+ 79
"	Wasser	0·138	+ 73
"	Alkohol	0·09	+ 86
Phlorizin	Alkohol	0·046	+ 52
"	Holzgeist	0·039	+ 52.

Mischungen zweier Lösungsmittel können ganz andere Modificationen des Drehungsvermögens hervorbringen, als man aus ihren isolirten Einwirkungen zu schliefsen geneigt ist. Man kann in einer alkoholischen Lösung von Cinchonin ungefähr die Hälfte des Alkohols durch Chloroform ersetzen, ohne dafs dadurch ein erheblicher Einflufs auf das spec. Drehungsver-

mögen des Cinchonins ausgeübt wird; wird dagegen bei einer Lösung von Cinchonin in Chloroform nur $^1/_{800}$ des Lösungsmittels durch Alkohol ersetzt, so entsteht schon eine Differenz von 4° im spec. Drehungsvermögen. Letztere Gröfse ist ein Maximum ($\alpha = 237 \cdot {}^0 3$), wenn zur Lösung ein Gemisch von 10 Proc. Alkohol und 90 Proc. Chloroform verwandt wird. Eine aus 11 Beobachtungen am Cinchonin bei verschiedenen Zusammensezzungen des Lösungsmittels aus den beiden angegebenen Flüssigkeiten construirte Curve ist beigegeben. Die gefundenen Thatsachen zeigen, welche Sorgfalt bei dergleichen Versuchen auf Anwendung ganz reiner Lösungsmittel verwandt werden mufs. Das Verhalten der Mischungen legt die Frage nahe, ob es in Verbindung stehe mit der verschiedenen Löslichkeit der betreffenden Substanz in den verschieden zusammengesetzten Mischungen. Versuche über die *Löslichkeit des Cinchonins* in 12 Mischungen aus Alkohol und Chloroform erlaubten die Construction einer Löslichkeitscurve, die mit obiger Curve entschiedene Aehnlichkeit hat. Sie zeigt, dafs die Löslichkeit des Cinchonins in Chloroform (0·28 in 100 Gewichtstheilen des Mittels) kleiner ist, als diejenige in Alkohol (0·77 auf 100); dafs wenn man von den beiden Nullpunkten ausgeht, die Löslichkeit bei steigenden Mengen Chloroform viel weniger schnell zunimmt als bei steigenden Mengen Alkohol; endlich dafs Cinchonin am meisten löslich ist (5·9 in 100) in einer Mischung von 20 Proc. Alkohol und 80 Proc. Chloroform. Alle untersuchten Körper zeigen ein gröfseres Drehungsvermögen in denjenigen Mitteln, worin sie leichter löslich sind.

E. Bichat (1) hat ganz übereinstimmend mit C. Pape (2) die *unterschwefels. Salze* von Kali, Blei, Strontian und Kalk *activ* gefunden. Wenn das Drehungsvermögen des Quarzes = 100 gesetzt wird, so fanden sich die der drei ersteren Salze in der Reihenfolge bez. = 40, 24, 8, was mit Pape's Angaben sehr

(1) Bull. soc. chim. [2] **20**, 436; Compt. rend. **77**, 1189. — (2) Jahresber. f. 1870, 187.

wohl stimmt. Auch Bichat fand das Krystallsystem des unterschwefels. Kali's sechsgliedrig, und konnte, glücklicher als Pape, die hemiëdrischen Flächen an den natürlichen Krystallen dieses Salzes, sowie auch, aber sehr selten, am Bleisalz auffinden.

H. Landolt (1) hat das molekulare Drehungsvermögen einer Anzahl von *weinsauren Salzen* bestimmt und verglichen mit dem der Weinsäure, für welche Er eine neue, die Veränderung des specifischen Drehungsvermögens mit der Concentration darstellende empirische Formel (2) berechnete. Bezeichnet $[\varrho]_D$ das *specifische* Drehungsvermögen für die Natriumlinie *D* nach der Definition von Krecke (3), so lautet diese Formel:

$$[\varrho]_D = 15{\cdot}06 - 0{\cdot}131\ C,$$

worin *C* die Anzahl von Grammen der Weinsäure in 100 cbcm der Lösung bedeutet. — In folgender Tabelle der Resultate bedeutet $[M]_D$ das molekulare Drehungsvermögen der Salze nach Krecke's Definition (4). Die Lösungen sind alle so hergestellt, dafs 1 Molekül der Verbindung auf 100 Mol. Wasser kommt; d. i. bei reiner Weinsäure 7·69 g auf 100 cbcm. Die letzte Columne enthält den Quotienten von $[M]_D$ und dem der genannten Weinsäurelösung zukommenden Drehungsvermögen = 21·08. *P* ist das Molekulargewicht.

Substanz	*P*	$[\varrho]_D$	$[M]_D$	*Q*
$LiHC_4H_4O_6$	156	27·43	42·79	2·03
$NH_4HC_4H_4O_6$	167	25·65	42·84	2·03
$NaHC_4H_4O_6$	172	23·95	41·19	1·95
$KHC_4H_4O_6$	188·1	22·61	42·53	2·02
$Li_2C_4H_4O_6$	162	35·84	58·06	2·76
$2\,(NH_4)C_4H_4O_6$	184	34·26	63 04	2·99
$Na_2C_4H_4O_6$	194	30·85	59·85	2·84

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1073. — (2) Eine frühere Formel gab Arndtsen in der Jahresber. f. 1858, 48 besprochenen Arbeit. — (3) Jahresber. f. 1872, 154 unten. — (4) Jahresber. f. 1872, 153, woselbst Zeile 6 von unten „molekulare“ statt „specifische“ zu lesen ist, wie schon aus dem Druckfehlerverzeichnifs zu ersehen.

Substanz	P	$[\rho]_D$	$[M]_D$	Q
$K_2C_4H_4O_6$	226·2	28·48	64·42	3·06
$NH_4NaC_4H_4O_6$	189	32·65	61·71	2·98
$NH_4KC_4H_4O_6$	205·1	31·11	63·81	3·03
$NaKC_4H_4O_6$	210·1	29·67	62·34	2.96
$Mg''C_4H_4O_6$	172	35·86	61·68	2·93
$AsOHC_4H_4O_6$	240	16·91	40·58	1·93
$AsOKC_4H_4O_6$	278·1	21·13	58·76	2·79
$KC_2H_5C_4H_4O_6$	216·1	29·91	64·64	3·07
$Ba_{1/2}C_2H_5C_4H_4O_6$	245·5	25·68	63·04	2·99
Aethyltartrat 10·489 g auf 100 cbcm		25·92	53·40	2·53*)
„ 5·2445 g „ „ „		26·86	55·33	2·63*)
„ 2·6223 g „ „ „		27·37	56·38	2·64*)

*) gegen äquivalent concentrirte Weinsäure.

Die Zahlen der letzten Columne zeigen eine Annäherung an einfache Multipla, wie sie das Mulder-Krecke'sche Gesetz (1) verlangen würde. Wie indessen A. C. Oudemans jun. (2) hervorhebt, sind sie bei der Genauigkeit der Beobachtungen ein Beweis gegen die Richtigkeit des Gesetzes. Selbst wenn man sie mit Weinsäure bei unendlicher Verdünnung vergleicht und zugiebt, was Landolt in der Erwiederung (3) versichert, dafs die Salze bei weiterer Verdünnung keine erhebliche Aenderung des Drehungsvermögens erfahren, kommen die Quotienten ganzen Multiplis nicht näher und nur, wenn man die Salze desselben Metalls mit einander und mit Weinsäure bei unendlicher Verdünnung vergleiche, giebt der Eintritt von je 1 Atom Metall innerhalb der Fehlergrenzen genau den gleichen Zuwachs des mol. Dr. V. Das Drehungsvermögen der Tartrate mit zwei Metallen ist gleich dem arithmetischen Mittel aus denjenigen der einfachen. Andere Salze, z. B. die mit NaBoO und KBoO, zeigen bei zunehmender Verdünnung starke Abnahme ihrer an sich starken spec. Drehung. Bei Brechweinstein ist die-

(1) Jahresber. f. 1867, 101; f. 1872, 154. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1166, 1447. — (3) Daselbst 1282.

selbe ziemlich constant und sehr grofs. Für eine Lösung von 7·982 g in 100 cbcm ist $[\varrho]_D = 143{\cdot}01$. $[M]_D = 464{\cdot}93$, Q ungefähr = 22. In alkoholischer Lösung giebt die Weinsäure von 7·69 g in 100 cbcm nur $[\varrho]_D = 5{\cdot}0$, $[M]_D = 7{\cdot}5$ und wird durch Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenem Rohr vergröfsert. In absolutem Methylalkohol als Lösungsmittel verliert die Weinsäure ihr Drehungsvermögen vollständig.

J. Pierre und E. Puchot (1) haben die Einwirkung einer Reihe von *Amylalkoholderivaten* auf die Polarisationsebene des Lichts bestimmt. Das Soleil'sche Saccharimeter ergab folgende Ablenkungen:

Substanzen	Dichte bei 0°	Siedepunkt	Ablenkung
Valeriansäure-Amyläther	0·874	190°	+ 40°
Buttersäure-Amyläther	0·8769	170·3	+ 8·5
Valeriansäure-Butyläther	0·8884	173·4	+ 3
Valeriansäure-Propyläther	0·8862	157	+ 9
Valeriansäure-Aethyläther	0·886	135·5	+ 12·5
Valeriansäure-Methyläther	0·9005	117·5	+ 8·5
Valeriansäure-Monohydrat	0·947	178	+ 5
Wasserfreier Amylalkohol	0·8255	130	— 8·5
Amylalkohol mit 6 Proc. Wasser	—	—	— 11
Reines Amylaldehyd	0·8209	92·5	+ 6
Rohes wasserhaltiges Amylaldehyd	—	—	+ 18.

Das + Zeichen bedeutet eine Ablenkung in demselben Sinne, wie sie der Rohrzucker zeigt. — Die Resultate sind von schwer erklärlicher Unregelmäfsigkeit.

Bemerkenswerth ist die Umkehrung der Drehung bei den Derivaten im Vergleich zum reinen Amylalkohol, sowie die Vermehrung der negativen Drehung dieses letzteren durch Wasserzusatz, während die positive Drehung des Aldehyds durch Wasser eine positive Vermehrung empfängt. Die Isomerie hat keineswegs eine Gleichheit des Drehungsvermögens zur Folge. —

(1) Compt. rend. **76**, 1332.

Dem zweiten Amylalkohol Pasteur's (1) sind Pierre und Puchot nicht begegnet.

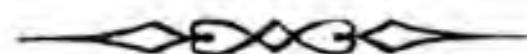
N. Ley (2) stellte *die beiden Arten des Amylalkohols* mit grofsem Zeitaufwand nach dem Pasteur'schen Verfahren (3) dar, und erhielt einen activeren Alkohol, der eine viel stärkere negative Ablenkung ergab als je von anderen Beobachtern gefunden war (negativ äquivalent mit einer Lösung von 4·7 Th. Zucker in 100 Th. Wasser, während Erlenmeyer und Hell (4) sie nur äquivalent der 2·4procentigen Lösung fanden); daneben ergab sich ein inactiverer Alkohol, dessen Drehung äquivalent mit 1·04procentiger Zuckerlösung war, während Pierre und Puchot (5) sie äquivalent der 1·4procentigen Lösung fanden. Den Siedepunkt dieser Modification fand Ley um 3° höher als bei der anderen (128° gegen 125) und das spec. Gewicht im Widerspruch mit Pasteur höher als das der activeren (bei 15° C. 0·816 gegen 0·808). Ley schliefst aus dem Vergleich der Angaben verschiedener Beobachter, dafs die beiden Modificationen überhaupt noch nicht rein dargestellt seien. — Die aus Seinem activeren Alkohol dargestellten *Valeriansäure und valerians. Amyl* zeigten entsprechend stärkere Drehungen, als sie früher beobachtet waren. Bei ersterer ergaben sich je nach der Behandlungsweise starke Differenzen im Drehungsvermögen. Pierre und Puchot's Beobachtung, dafs der wässerige Amylalkohol activer sei als der reine, fand Ley nicht bestätigt.

Prazmowski (6) schlägt eine *Modification des Soleil'schen Saccharimeters* vor, indem Er die getheilte Quarzplatte und die im Ocular angebrachte Vorrichtung zur Wiederherstellung der sensibelen Farbe bei gefärbten Lösungen wegläfst und erstere durch eine parallel der Axe geschliffene, dann längs der Axe zerschnittene und nach Abschleifung eines Keiles von

(1) Jahresber. f. 1855, 614. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1362; siehe auch den organischen Theil dieses Jahresberichts. — (3) Jahresber. f. 1855, 614. — (4) Jahresber. f. 1871, 582. — (5) Siehe oben. — (6) Compt. rend. **76**, 1212.

2^0 an beiden Stücken wieder zusammengekittete Kalkspathplatte ersetzen will. Das Auge hat dann die Lichtintensität beider Hälften der Platte durch den Soleil'schen Compensator genau identisch zu machen, was nach des Erfinders Ansicht für die meisten Augen genauer bewerkstelligt werden kann, als die Herstellung der sensibelen Farbe. Derselbe erwähnt eine ähnliche Construction von Jellett (1), die auch von Merrick (2) empfohlen wird. Sie soll den Zuckergehalt auf 0·01 Proc. genau ergeben.

(1) Aus den zur Berichterstattung nicht vorliegenden Proc. of the Irish Academy, 7. — (2) Am. Chemist 4, 127.



Unorganische Chemie.

Vorlesungsversuche.

K. Heumann (1) hat eine Vorrichtung zum *Nachweis, dafs der innere dunkle Theil der Leuchtflamme noch unverbranntes Gas* enthält, construirt. Der gewöhnliche Nachweis, eine Röhre schräg in die Gasflamme hineinzuhalten und dann die Gase, welche aus dieser Röhre austreten, zu entzünden, ist deshalb nicht so geeignet, weil durch das Einführen der Röhre in die Flamme ein Abkühlung derselben eintritt, als deren Resultat der Zuhörer leicht geneigt ist, das Auftreten unverbrannter Gase aufzufassen. Der von Heumann construirte Apparat gründet sich darauf, dafs wenn das Innere der Leuchtflamme noch unverbrannte Gase oder Dämpfe enthält, Sauerstoff oder Luft in diesem dunklen Theil der Flamme verbrennen mufs. Ein 30 cm langer, 6 cm weiter, vertical befestigter Glascylinder ist an seiner unteren Oeffnung durch einen zweimal durchbohrten Kork verschlossen und durch die Mitte desselben ist eine verticale, 40 cm lange und 1·2 cm weite Glasröhre eingeschoben, welche durch ein die obere Mündung des Cylinders überdeckendes Drahtnetz so weit hindurchgeführt ist, dafs sie aus letzterem nur ganz wenig her-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 231.

vorragt. Das untere Ende dieser Luftröhre ist durch einen Kork geschlossen, dessen Bohrung ein rechtwinkelig gebogenes Rohr trägt, welches durch Kautschuk mit dem Windrohr eines Gebläses oder mit der Ausströmungsröhre eines mit Luft gefüllten Gasometers in Verbindung steht. Eine andere mehr seitliche Bohrung führt dem Cylinder das Gas aus der Leitung zu. Nachdem dasselbe entzündet ist, führt man durch die innere Röhre einen nicht zu starken Luftstrom ein, welcher sich dann an der Spitze der Flamme sofort entzündet. Sehr zweckmäfsig ist es, in den Luftstrom aufserhalb der Luftröhre ein Stückchen weichen Kautschuckschlauchs einzuschalten, in welchem sich etwas gefälltes und getrocknetes Strontiumcarbonat befindet. Es genügt, den Schlauch ein wenig mit dem Finger zu beklopfen, damit die innere Flamme schön purpurroth erscheint. Man kann auch die Eigenschaft eines zum Schmelzen erhitzten Gemisches von etwa 4 Th. chlors. Kali und 1 Th. Strontiumnitrat, in Leuchtgas, Wasserstoff oder dampfförmigen Kohlenwasserstoffen mit äufserst intensiver Flamme zu verbrennen, wenn die Entzündung des entwickelten Sauerstoffs durch Uebertragung einer Flamme bewirkt worden ist, zur Demonstration des genannten Gegenstandes benutzen.

R. Böttger (1) hat einige Vorlesungsversuche mit *activem Wasserstoff* und activem Sauerstoff beschrieben. Ein ungefähr 3 bis 4 qcm grofses, $^1/_2$ bis 1 mm dickes Palladiumblech, welches durch Zersetzung einer Chlorpalladiumlösung auf galvanischen Wege mit Palladiumschwarz überzogen ist, wird kurze Zeit als Kathode bei der Elektrolyse schwach angesäuerten Wassers angewandt, mit Wasser abgespült, und dann in luftfreies Wasser, absoluten Alkohol oder Aether gebracht. Hat die dann eintretende Entwickelung absorbirten Wasserstoffs aufgehört, so läfst sich nun das Palladium mit seinem noch zurückgehaltenem Wasserstoff, wenn man das mit genannter Flüssigkeit gefüllte Gefäfs verschliefst, wochenlang aufbewahren, ohne seinen Wasser-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1396.

stoff zu verlieren. Sobald man aber das Blech aus den Flüssigkeiten hervorzieht, schnell mit weichem Fliefspapier abtrocknet und mit etwas Schiefsbaumwolle umwickelt, so kommt dasselbe, in Folge einer blitzschnell erfolgenden Aufnahme atmosphärischen Sauerstoffs, innerhalb weniger Secunden ins heftigste Glühen, bringt die Schiefsbaumwolle zur Explosion und fährt dann noch 5 bis 10 Secunden lang fort zu glühen. — In Bezug auf *activen Sauerstoff* hat Böttger gefunden, dafs ein Gemisch von trockenem feingepulvertem übermangans. Kali und concentrirter Schwefelsäure (ein Gemisch, von dem es bekannt, dafs viele Körper dadurch unter Flammenerscheinung oxydirt werden) gewöhnliches Steinkohlengas sofort entzündet, so dafs man dadurch einen Bunsen'schen Brenner anzünden kann.

Auch das auf *elektrolytischem Wege* erhaltene *Silbersuperoxyd* benutzt Böttger zu Vorlesungsversuchen. Bringt man dasselbe mit Ammoniakflüssigkeit zusammen, so bildet sich unter stürmischer Entwickelung von Stickgas Berthollet'sches Knallsilber, welches letzteres in der im Ueberschufs angewandten Ammoniakflüssigkeit gelöst bleibt. Dampft man ein wenig dieser Lösung in einem eisernen Löffelchen ab, so tritt schliefslich eine gefahrlose Explosion ein. Benetzt man das feingepulverte trockene Silbersuperoxyd mit einigen wenigen Tropfen Nelkenöl, so findet Entflammung des Oels unter Abscheidung von metallisch glänzendem Silber statt.

J. Melliès (1) giebt die Beschreibung eines Apparats (Eudogène), um *die Synthese des Wassers* in Vorlesungen zu demonstriren.

V. Merz und W. Weith (2) beschreiben einige Vorlesungsversuche. Um den *chemischen Unterschied zwischen Kalium und Natrium* zu zeigen, kann das Verhalten derselben zu *Brom* dienen. Natrium ist gegen letzteres auffallend indifferent. Es läfst sich ohne wesentliche Veränderung monate- ja jahrelang in Brom

(1) Ann. chim. phys. [4] **29**, 426; Compt. rend. **76**, 1084. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1518.

aufbewahren, ja selbst beim Erhitzen auf 100 bis 200° wird es nur schwach corrodirt, während Kalium in Brom geworfen unter heftiger Explosion, welche häufig das Bromgefäfs zertrümmert, sich sofort entzündet. Ebenso läfst sich Natrium mit Jod ohne wesentliche Reaction zusammenschmelzen, während Kalium beim Erhitzen damit explodirt und in Feuergarben zerfliegt. Natrium bleibt ferner selbst in siedendem *Anilin* völlig blank und entwickelt, indem die Rinden sich ablösen, den schönsten metallischen Glanz, Kalium dagegen veranlafst energische Einwirkung. — Auch die *charakteristischen Unterschiede der Elemente der Phosphorgruppe* gegenüber den Halogenen benutzen Merz und Weith zur experimentellen Vorführung. Es ist bekannt, dafs gewöhnlicher Phosphor in einer Chloratmosphäre schon in derben Stücken, Arsen und Antimon blofs als Pulver, aber leicht, Wismuth nur schwer sich entzünden. Wirft man gewöhnlichen Phosphor in ein Probirglas mit Brom, so erfolgt Feuerentwickelung, und wird Phosphor unter lebhafter Detonation brennend fortgeschleudert. Arsen brennt auf Brom ruhig ab, Antimon entzündet sich mit Brom und schmilzt, Wismuth reagirt, wenn auch theilweise Entzündung erfolgt, relativ sehr träge. Rother Phosphor entzündet sich mit Brom und brennt ruhig ab, eine Reaction, welche im Vergleich mit derjenigen des gewöhnlichen Phosphors geeignet ist, um den Einflufs der Allotropie auf die Affinitätsgröfse zu demonstriren.

Die Bildung von *Bromwasserstoff aus seinen Elementen* wird leicht ersichtlich, wenn man über Brom gegangenen Wasserstoff entzündet, es entstehen dabei reichlich dicke Nebel von Bromwasserstoff. — Um die *grüne Färbung, welche Borsäure einer Alkoholflamme* ertheilt, recht schön hervorzubringen, empfehlen Merz und Weith, nicht zu wenig Borsäure in einen halbliterigen Kolben mit viel concentrirter Schwefelsäure zusammenzubringen und dann bei aufgesetzter, mäfsig weiter, nicht zu langer Steigröhre zum Sieden zu erhitzen. Bei richtig temperirtem Sieden hebt sich dann die Flamme der entweichenden Dämpfe als flackerndes Feuer vom Steigrohr ab und repräsentirt nun die ganz reine Borsäurereaction. — Zum *Beweis, dafs schwache*

chemische Affinitäten durch mechanische Kräfte überwunden werden können, bringen Merz und Weith in eine schwach essigsaure *Cyaninlösung* Seide; die völlig farblose essigs. Verbindung zerfällt und die Faser färbt sich durch Flächenanziehung prächtig blau. Die von Schönbein entdeckte Thatsache, dafs eine absolut farblose schwach saure Cyaninlösung unter Zerfall in Säure und Cyanin durch Erhitzen sich prachtvoll blau färbt, scheint Ihnen ferner zum experimentellen Beweis dafür, dafs bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Körper es sind, die sich in wässeriger Lösung befinden (Erklärung der abnormen Löslichkeit z. B. des Glaubersalzes), sehr geeignet.

F. Stolba (1) führt *die Verbrennung des Eisens* in Vorlesungen durch eine mittelst Sauerstoffgas angefachte Leuchtgasflamme folgendermafsen aus. Man nimmt einen etwa zwei Linien starken Eisendraht, biegt denselben etwa drei Zoll vom Ende unter einem rechten Winkel, befestigt ihn mittelst eines passenden Metallhalters und läfst die Sauerstofflamme in der Richtung des kurzen Armes einwirken. Das Eisen verbrennt mit einer solchen Intensität und einer so massenhaften Entwickelung von Funken, dafs man sich in Acht nehmen mufs, um von den klafterweit sprühenden Funken nicht verbrannt zu werden.

Metalloide.

Maumené (2) hat Untersuchungen über *unvollständige Verbrennung* ausgeführt.

R. Fresenius (3) schaltet zur *Vermeidung der Explosionen beim Gebrauche von Wasserstoff-Entwickelungsapparaten* am Ausgangsende des Apparats, also nach der Waschflasche, ein kleines Röhrchen ein, welches zwischen Baumwolle eingeprefste Scheibchen Drahtnetz enthält.

(1) Ber. d. königl. böhm. Ges. d. Wissensch. 7 Nov. 1873. — (2) Compt. rend. 76, 216. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 73.

Ch. Viollette (1) hat nachgewiesen, daſs aus Zink und verdünnter Säure dargestelltes *Wasserstoffgas nicht*, wie vielfach angegeben wird, *auch Kohlenwasserstoffe* enthält. Das auf genannte Weise dargestellte Gas wurde zuerst durch eine 1 m lange Röhre mit salpeters. Blei, dann durch eine solche mit schwefels. Silber, dann durch caustisches Kali, hierauf durch mit Schwefelsäure imprägnirten Bimsstein, dann durch einen Liebig'schen Kugelapparat mit klarem Barytwasser und zuletzt nochmals durch eine Röhre mit concentrirter Schwefelsäure geleitet. An diese schloſs sich ein Verbrennungsrohr von 80 cm Länge mit rothglühendem Kupferoxyd. Daran war zuerst ein U-rohr zur Condensation des Wassers, dann ein zweiter Liebig'scher Apparat mit klarem Barytwasser angebracht. Zuerst zeigte sich in diesem Barytwasser immer eine Trübung und das gebildete Wasser reagirte stark sauer. Bei näherer Untersuchung stellte sich heraus, daſs das Kupferoxyd selenhaltig (2) war. Als dann das Selen durch wiederholtes Glühen im Luftstrome und Reduciren durch Wasserstoff vollständig entfernt war, blieb das Barytwasser stets klar, so daſs also das Wasserstoffgas keine Kohlenwasserstoffe enthalten haben konnte.

F. W. Donkin (3) hat beobachtet, daſs sich mit Hülfe der dunklen elektrischen Entladung Stickstoff und Wasserstoff direct zu *Ammoniak* vereinigen (4).

Melsens (5) hat gefunden, daſs wenn über mit *Chlor gesättigte poröse Kohle Wasserstoffgas* (das durch Phosphorsäureanhydrid getrocknet war) geleitet wird, auch bei völliger Dunkelheit beträchtliche Mengen von *Salzsäure* gebildet werden. Bei Anwendung von 50 g Kohle trat dabei eine Abkühlung bis auf —20° ein. Gieſst man auf mit Chlor gesättigte Kohle Wasser, so wird dasselbe binnen kurzer Zeit unter Bildung von Salzsäure und Kohlensäure zersetzt.

(1) Compt. rend. **77**, 940. — (2) Jahresber. f. 1870, 1020. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **21**, 281; Phil. Mag. [4] **46**, 336; Pharm. J. Trans. **3**, 1015. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1872, 164. — (5) Compt. rend. **76**, 92.

J. F. Martenson (1) bespricht *die Darstellung von Sauerstoff* für medicinische Zwecke, die Aufbewahrung desselben in luftdichten Säcken, und die Art und Weise der Inhalation desselben.

W. Hildwein (2) beschreibt einen vom Apotheker Limousin construirten, zur *Darstellung von Sauerstoff für medicinische Zwecke* verwendbaren Apparat. Derselbe besteht aus zwei massiven gufseisernen Halbkugeln, deren ungefähr 2 cm breite Ränder, welche mit ihren geschliffenen Flächen einen hermetischen Verschlufs liefern, durch drei Schraubenklammern mit einander verbunden werden. Während die untere Halbkugel, in welche Mangansuperoxyd und chlors. Kali gebracht werden, in einen Dreifufs eingepafst ist, steht die obere Halbkugel mit einem Eisenrohr in Verbindung. Das durch Wasser gewaschene Gas wird in luftdichten Säcken aufbewahrt.

Boehm (3) giebt an, dafs man *reines Knallgas* mit Sicherheit nur dann erhält, wenn man den elektrolytischen Apparat in kochend heifses Wasser stellt.

E. Reichardt (4) bespricht die *Frage, wie gutes Trinkwasser beschaffen sein mufs.*

Auch W. Crookes (5) bespricht die *Reinigung von Trinkwasser*, insbesondere die des Trinkwassers der Goldküste.

J. A. Wanklyn (6) theilt Versuche über das Reinigen von Wässern durch *poröse Filter* (silicatisirte Kohle) mit. Das Filter liefs per Minute 225 cbcm, also ungefähr drei Gallons per Stunde durchlaufen. Es war neu und unmittelbar vor dem Beginne der Versuche mit gewöhnlichem Wasser ausgewaschen. Das Wasser vom New-River enthielt nach dem Stehen im offenen Behälter 0·01 freies Ammoniak, 0·07 Albuminoïd-Ammoniak in einer Million Theile, nach dem Filtriren 0·01 freies NH_3 und 0·035 Albuminoïd-NH_3. Wasser von Southwark und Vauxhall

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1873, 1. — (2) Dingl. pol. J. **210**, 464. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 551 (Corresp.). — (4) J. pr. Chem. [2] **7**, 26; Arch. Pharm. [3] **2**, 211; Dingl. pol. J. **208**, 199. — (5) Chem. News **28**, 243. — (6) Am. Chemist 1872, 7; Dingl. pol. J. **207**, 255.

ergab per Million Theile 0·02 freies NH_3 und 0·13 Albuminoïd-NH_3 und nach dreimaligem Filtriren 0·09 und 0·02, nach nochmaligem Filtriren 0·12 und 0·01 dieser Substanzen.

G. Bischof (1) bespricht die Reinigungsmethoden von Trinkwasser von Clark (vermittelst Kalkmilch) und von Spencer (vermittelst künstlichem Magneteisenstein) und schlägt schliefslich eine neue von Ihm erfundene *vermittelst Eisenschwamm* vor. Dafs schlechtes, fauliges Wasser durch längeres Aufbewahren in eisernen Fässern, z. B. auf Schiffen, sich bedeutend verbesserte, war schon lange bekannt und Dr. Medlock hatte auch schon im Jahr 1857 hierauf eine Reinigungsmethode gegründet, indem Er in dem das zu reinigende Wasser enthaltendem Reservoir mittelst durch dasselbe hindurchgehender Eisenstangen Eisendraht von ungefähr $^1/_{16}$ Zoll Stärke, zu Bunden oder Spiralen lose aufgewickelt, in dem Verhältnifs von 1 Pfund Eisen auf je 100 Gallons (1000 Pfund) Wasser aufhängte und das Wasser mit dem Drahte vierundzwanzig Stunden in Berührung liefs. Diese Methode ist aber wegen der ungeheuren Drahtmenge, welche zu einer wirksamen Reinigung nach Bischof nicht einmal ausreicht, und wegen der Unmöglichkeit, so grofse Wassermengen, wie sie in grofsen Städten gebraucht werden, 24 Stunden aufzubewahren, höchst unpraktisch. Bischof wendet daher zur Reinigung Eisenschwamm an, wie er aus gebrannten oder abgerösteten Erzen dargestellt wird. Bischof hat auf experimentellen Wegen folgende Eigenschaften des Eisenschwamms festgestellt: 1) Der Eisenschwamm zersetzt Wasser, selbst destillirtes, welches vorher gekocht worden ist; diese Zersetzung erfolgt beim Siedepunkte mit gröfserer Energie. 2) Der Eisenschwamm reducirt Salpetersäure zu Ammoniak. 3) Aus der Thatsache, dafs die Menge des organischen Stickstoffs und des Albuminoïd-Ammoniaks nach der Filtration durch Eisenschwamm sehr vermindert ist, mufs der Schlufs gezogen werden, dafs schwammförmiges Eisen stickstoffhaltige organische Substanz

(1) Dingl. pol. J. **210**, 40.

zu zersetzen vermag. Auch der organische Kohlenstoff wird beim Filtriren durch Eisenschwamm sehr beträchtlich vermindert. 4) Eine geringe, beinahe constante Quantität Eisen, ungefähr 10 mg per l, wird von der im Wasser enthaltenen Kohlensäure gelöst, indem sich kohlens. Eisenoxydul bildet. Letzteres oxydirt sich sehr bald und schlägt sich nieder; es läſst sich dann mittelst Filtrirens durch Papier oder Sand oder durch Absetzenlassen, am Besten aber mittelst Filtrirens durch eine Schicht von fein zertheiltem Marmor oder gewöhnlichen Kalkstein vollständig entfernen. 5) Die Reinigung des Wassers nimmt in den ersten fünf bis sechs Stunden nach beendigter Filtration durch Eisenschwamm in geringem Grade zu. 6) Verhindert man die Auflösung der erwähnten geringen Menge Eisen durch Zusatz einer kleinen Quantität von kohlensaurem Natron vor dem Filtriren desselben, so wird dadurch das Reinigungsvermögen des Eisenschwamms beträchtlich vermindert. 7) Die reinigende Wirkung des Eisenschwamms in Bezug auf Beseitigung der organischen Substanz ist bei heiſser Witterung energischer als im Winter, wo die Temperatur häufig unter den Punkt sinkt (5 bis 8°), bei welcher Gährung fast gänzlich aufhört. 8) Auch etwa im Wasser gelöstes Blei wird durch den Eisenschwamm vollständig entfernt. — Die praktische Einrichtung eines Hausfilters würde danach etwa folgende sein: Der Eisenschwamm, durch den das zu filtrirende Wasser passirt, ist in einem aus Steinzeug bestehenden Gefäſs mit schwach gewölbtem Boden enthalten. Oben auf diesem Boden liegt ein Siebboden, auf welchem der Eisenschwamm ruht. Eine im gewölbten Boden angebrachte Oeffnung steht mit einer thönernen Röhre in Verbindung, welche an der Auſsenseite des Steinzeuggefäſses ein wenig über das Niveau des Eisenschwammes hinaufreicht. Hier communicirt dieses Rohr mit einem zweiten, oben und unten offenen Rohr, welches an der Auſsenseite des Eisenschwammgefäſses von dessen oberem Ende bis zur Mitte seines geschlossenen Bodens hinabreicht. Ein am unteren Ende dieses zweiten Rohrs angebrachter Schraubenhahn gestattet, den Durchfluſs des Wassers durch das Filter zu reguliren. Dieses Eisenschwamm-

gefäfs befindet sich in dem Gehäuse eines gewöhnlichen Steinzeugfilters, auf dessen durchbrochenem Boden eine etwa vier Zoll starke Schicht von fein gepulvertem Marmor oder gewöhnlichem Kalkstein sich befindet. Die Eisenschwammschicht ist etwa acht Zoll stark, unten befinden sich sechs Zoll gröberen Eisenschwamms und darüber zwei Zoll des feineren. Nimmt man den täglichen Bedarf an Wasser zum Kochen und Trinken zu 100 Pfund an, so würde ein solches Hausfilter etwa sechs Monat lang wirksam sein.

Lefort (1) theilt eine *Wasseranalyse* des einzigen in St. Didier befindlichen, *50 m vom Kirchhof gelegenen Brunnens* mit. Das Wasser desselben hat einen süfslichen Geschmack, erregt kein Brechen, hinterläfst aber einen stinkenden Geschmack. Beim Eindampfen bleibt eine dicke graue Masse zurück, welche sich unter weiterer Erhitzung schwarzbraun färbt und einen empyreumatischen Geruch verbreitet. Durch Zusatz von Salzsäure entwickelte sich Kohlensäure und es trat ein starker Geruch nach Leim auf, durch Zusatz von Kalkhydrat wurde eine bedeutende Menge Ammoniak nachgewiesen. Lefort zieht hieraus den Schlufs, dafs selbst eine Entfernung von 100 m von jeder menschlichen Wohnung für die Anlage eines Kirchhofs nicht genügend sei.

E. Bechi (2) hat eine während der Jahre 1870, 71 und 72 fortgesetzte Reihe von Untersuchungen über die *Regenmenge* und den *Ammoniak-* und *Salpetersäuregehalt* derselben in Florenz und auch auf der toskanischen Forestelstation Vallombrosa (einer Vorhöhe des toskanischen Apennins, 957 m über dem Meere) veröffentlicht. Auch hat Er einige Bestimmungen *der Mengen beider Substanzen in der Luft beider Stationen* mitgetheilt und auch die *Zusammensetzung der Luft* 35 cm *unterhalb des Bodens* untersucht. Bezüglich der ersteren Untersuchungen ergaben sich folgende Totalmengen für je ein Hektar Oberfläche :

(1) Dingl. pol. J. **207**, 174. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1203 (Corresp.).

		Florenz			Vallombrosa
		1870	1871	1872	
Regenmenge	cbm	9284	10789	12909	20278
Ammoniak	g	13236	10572	12917	10433
Salpetersäure	g	15728	9153	13057	11726

100 l Regenwasser, welche im November 1870 in einem Garten des weniger dicht bewohnten Theils von Florenz gesammelt worden, liefsen beim Verdampfen 4·123 g Rückstand, worin die Hälfte organische Substanzen und Ammoniaksalze, ein Viertel Gyps und Kochsalz. Man kann also in Laboratorien zu Präparaten sehr wohl filtrirtes und aufgekochtes Regenwasser anwenden, besonders wenn man das Wasser auffängt, nachdem es einige Zeit geregnet hat.

F. Stolba (1) hat zwei Analysen des *Moldauwassers* mitgetheilt. Dieselben betreffen einerseits solches Wasser, welches beim Eintritt der Moldau in die Stadt Prag und zwar bei der Smichover Ueberfuhr (S), anderseits solches, welches nach Zurücklegung eines grofsen Weges durch die Stadt, zwischen der Militär- und Civilschwimmschule geschöpft wurde (C). Das klare Wasser enthielt in einer Million Theile (d. h. in einem l mg) folgende Stoffe :

	S	C
Kali	8·02	6·09
Natron	2·79	4·06
Kalk	11·84	11·90
Magnesia	4·90	4·54
Eisenoxyd	2·40	2·40
Thonerde	Spur	Spur
Kohlensäure (gebund.)	11·15	12·72
Schwefelsäure	5·22	5·22
Kieselsäure	9·40	9·00
Salpetersäure	0·54	0·54
Phosphorsäure	Spur	Spur
Chlor	3·47	3·47
Organische Stoffe	9·36	9·68
Rückstand bei 145° C. getrocknet	65·60	68·40

oder auf bekannte Verbindungen umgerechnet

	S	C
Schwefels. Kali	11·37	11·26
Schwefels. Natron	—	0·09
Chlorkalium	0·59	—
Chlornatrium	5·26	5·71
Kohlens. Kali	2·20	—
Kohlens. Natron	—	1·69
Kohlens. Kalk	11·50	15·97
Kohlens. Magnesia	10·29	9·58
Kieselerde	9·40	9·00
Eisenoxyd	2·40	2·40
Salpeters. Kalk	0·82	0·82
Kalk an org. Stoffe u. Kieselerde gebunden	4·61	2·68
Org. Stoffe	9·36	9·68
	67·80	68·78
Direct gefunden	65·60	68·40.

(1) Ber. der königl. böhm. Ges. d. Wissensch., 7. Nov. 1878.

O. Jacobsen (1) hat eine sehr ausführliche Abhandlung über die *Luft des Meerwassers* veröffentlicht. Da sie keinen Auszug gestattet, so müssen wir auf das Original verweisen.

R. Böttger (2) hat gefunden, dafs sich, entgegengesetzt der allgemeinen Annahme, auch *absolut säurefreies* (besonders für medicinische Zwecke sich eignendes) *Wasserstoffsuperoxyd*, selbst in mit gewöhnlichen Korkstopfen verschlossenen Gläsern, wochen- ja monatelang aufbewahren läfst, ja dafs man dasselbe anhaltend der Siedehitze aussetzen kann, ohne dafs es an Wirksamkeit im mindesten verliert.

Radenowitsch (3) hat nach einer Mittheilung von N. Menschutkin gefunden, dafs wenn man ein Gemisch von *Terpentinöl* und Wasser dem Sonnenlicht aussetzt und die beiden Schichten von Zeit zu Zeit durcheinander mischt, das Wasser geringe Mengen von *Wasserstoffsuperoxyd* enthält. Auch bei Anwendung anderer Sorten Terpentinöl oder von Bittermandelöl liefs sich Wasserstoffsuperoxyd nachweisen.

Giebt man, nach H. Struve (4), in eine flache Schale eine verdünnte *Lösung von Pyrogallussäure*, stellt dieselbe in eine gröfsere flache Schale von Glas und setzt sie nach Ueberdeckung mit einer Glasglocke der directen Einwirkung des Tageslichtes und des Sonnenlichtes aus, so läfst sich in den verdunsteten und an den Wänden der Glasglocke condensirten Wasserdämpfen die Gegenwart von *Wasserstoffsuperoxyd* und *salpetrigs. Ammoniak* nachweisen. Nach einigen Tagen scheiden sich auch aus der dunkel gewordenen Lösung der Pyrogallussäure einige deutliche Krystalle von Purpurogallin ab. Diese Reaction tritt schneller ein, wenn man der Lösung der Pyrogallussäure kleine Quantitäten von Gummi oder von Blutfarbstoff hinzugiebt. Auch bei Anwendung einer Lösung von *Jodkalium* (nicht von Bromkalium, Chlorkalium oder Chlornatrium) oder wenn man Streifen von *Zinkblech* über das Schälchen mit Wasser legt oder *Bitter-*

(1) Ann. Chem. Pharm. **167**, 1. — (2) Dingl. pol. J. **209**, 157. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1208 (Corresp.); Dingl. pol. J. **210**, 476. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **68**, 432.

mandelöl in letzteres hineinbringt, enthalten die condensirten Wasserdämpfe Wasserstoffsuperoxyd und salpetrigs. Ammoniak. Hat man zu der Pyrogallussäure *Kalilauge* hinzugesetzt, so bildet sich *kein* Wasserstoffsuperoxyd, sondern nur salpetrigs. Ammoniak. Bei verschiedenen Versuchen, wo unter denselben Bedingungen die *Entwickelung verschiedener Pflanzen* beobachtet wurde, konnte in den Wasserdämpfen ebenfalls nie die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd, aber immer die von salpetrigs. Ammoniak constatirt werden.

Odling (1) hat eine Abhandlung über *die Geschichte* und die *Eigenschaften* des *Ozons* veröffentlicht. Auch Ebermayer (2) hat das Ozon, besonders *das Vorkommen desselben in der Luft* und die *sanitären* Eigenschaften desselben besprochen, ohne wesentlich Neues mitzutheilen.

J. Boehe (3) hat die verschiedenen *Methoden der Ozonbereitung* studirt. Er fand, dafs nur trockener elektrisirter Sauerstoff reines Ozon enthält; alle übrigen Methoden geben nebenbei noch nitröse Dämpfe oder Wasserstoffsuperoxyd oder beides. Der durch schnelles Verbrennen polarisirte Sauerstoff bildete Nebel, welche ungeändert durch Wasser gingen, Jodkaliumkleisterpapier schnell blau färbten und auf Thalliumpapier wirkungslos waren. In dem Wasser war kein Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen, so dafs Boehe es für möglich hält, diese Nebel seien nicht Ozon, sondern Antozon.

G. Bellucci (4) hat Seine frühere Angabe, dafs der von *den Pflanzen im Sonnenlicht* ausgehauchte *Sauerstoff* nicht die Eigenschaften des *Ozons* habe, durch neuere Versuche bestätigt.

H. Fudakowsky (5) hat gefunden, dafs wenn Benzin (Siedepunkt über 30°, steigend bis 100° und darüber; spec. Gew. 0·67 bis 0·68 bei 22° C.) in einem geräumigen, nur zum kleinen Theil damit gefüllten Gefäfs unter häufigem Oeffnen

(1) Am. Chemist 1873, **3**, 379; Monit. scientif. [3] **3**, 325; Pharm. J. Trans. [3] **3**, 524. — (2) Monit. scientif. [3] **3**, 891. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 439 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 756. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 106.

und Schütteln einige Tage bei Sommertemperatur der Einwirkung des directen Sonnenlichtes ausgesetzt wird, es *oxydirende Eigenschaften* annimmt und die darüber stehende Luft *Ozonreaction* giebt. Im diffusen Tageslicht, ja sogar in einem dunklen Raum und bei niedriger Temperatur, erlangt es auch diese Eigenschaft, allein es bedarf dann einer viel längeren Zeit. Die langsame Verdunstung scheint also dabei die Hauptrolle zu spielen. Es wird durch das Benzin Jodkaliumlösung gelb gefärbt, Jodkaliumstärkepapier gebräunt, beim nachfolgenden Befeuchten gebläut, Indigolösung entfärbt, Guajaktinctur gebläut, Lackmuslösung und alkoholische Cyaninlösung entfärbt. Schüttelt man solch activ gewordenes Benzin mit Wasser, so nimmt diefs (neutral reagirend) Reactionen an, die auf Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd hinweisen. Bleibt das activ gewordene Benzin lange Zeit mit einem gröfseren Luftvolum in Berührung, so reagirt es, sowie sein Dampf, stark sauer. Schüttelt man es dann mit Wasser, so nimmt auch dieses saure Reaction an und scheint, wie die Reduction von Silbernitrat zeigt, Ameisensäure zu enthalten. Leitet man (aus übermangansaurem Kali und Schwefelsäure entwickeltes) Ozon in Benzin, so hat es zunächst keine oxydirenden Eigenschaften, sondern reagirt nur sauer. Läfst man dieses Benzin aber 24 Stunden auch bei zerstreutem Licht und niedriger Temperatur stehen, so enthält es nun den activen Körper. Ob dieser Ozon oder vielleicht Loew's „atomistischer Sauerstoff" ist, bleibt dahin gestellt. Reines, aus Benzoësäure dargestelltes Benzol gewinnt auch beim Stehen in directem Sonnenlicht, bei Sommertemperatur der Luft, die Eigenschaft, Jod aus einer Jodkaliumlösung abzuscheiden. Weifses krystallisirtes, mit etwas Wasser angerührtes Phenol bläut langsam angefeuchtete Streifen von Jodkaliumstärkepapier.

Ed. Schaer (1) bestätigt die Beobachtungen Fudakowsky's und fügt hinzu, dafs schon Schönbein (2) im

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 406. — (2) Jahresber. f. 1866, 101.

Jahre 1866 angegeben habe, dafs das amerikanische Petroleum und das Steinkohlenbenzol aus belichteter atmosphärischer Luft namhafte Mengen von Sauerstoff aufzunehmen vermöchte, unter Bildung von Ameisensäure und ihrer Homologen durch Oxydation, wohl auch durch molekulare Umsetzungen „verharze“, hierbei aber einen Theil des absorbirten Sauerstoffs in einem eigenthümlich thätigen Zustande, doch von Ozon abweichend längere Zeit zurückhalte, während dagegen die über dem Oele stehende Luft während der Dauer der Belichtung die Reactionen des Ozons zeige. Ferner habe Er (1) (Schaer) früher nachgewiesen, dafs auch bei Destillation von Terpentinöl, Wachholderöl, Citronenöl und anderen Terebenen mit Wasserdämpfen in einem relativ grofsen Luftvolum bei Abhaltung von directem Lichte das Destillat sowohl als der Destillationsrückstand in seiner wässerigen Schicht sehr deutliche Reactionen auf Wasserstoffsuperoxyd zeige. In Bezug auf die nachfolgenden theoretischen Auseinandersetzungen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

C. Rammelsberg (2) hat gefunden, dafs auf verschiedene Weise dargestelltes verdünntes *Ozon bei gewöhnlicher Temperatur nicht von Wasser absorbirt wird.* L. Carius (3), der früher gezeigt, dafs Ozon von Wasser bei niederer Temperatur absorbirt wird, entgegnete Rammelsberg in einer brieflichen Mittheilung, dafs nur aus *ozonreichen* Gasgemengen Ozon aufgenommen werde, da sonst der partielle Druck des Ozons zu gering sei. Von Krebs, Kroll und Comp. bezogenes „concentrirtes Ozonwasser“ zeigte nach Rammelsberg die Ozonreactionen, jedoch nicht sonderlich intensiv (4). Ueberdiefs gab das Wasser aller Flaschen mit Silbernitrat einen Niederschlag von Chlorsilber (in einem Fall 0·16 Proc. Cl). Leitet man einen

(1) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1866, 347. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 603. — (3) Jahresber. f. 1872, 171. — (4) Aus übermangans. Kali und Schwefelsäure dargestelltes Ozon ertheilte Wasser die Ozonreactionen. Das Wasser enthielt aber ebenfalls Chlor, herrührend von einem Gehalt des Salzes an *überchlors. Kali.* Als der Versuch mit reinem übermangans. Kali wiederholt wurde, zeigte das Wasser keinerlei Ozonreaction.

Luftstrom durch Chlorkalklösung und dann durch Wasser, so nimmt dasselbe eine geringe Menge unterchloriger Säure auf, und zeigt gegen Reagentien dasselbe Verhalten wie das untersuchte Ozonwasser.

L. Carius (1) hat sich durch diese Mittheilungen Rammelsberg's veranlafst gesehen, Seine (schon früher (2) mitgetheilten) Versuche über denselben Gegenstand ausführlicher zu publiciren. Er berechnet, dafs der *Absorptionscoëfficient des Ozons*, vorausgesetzt, dafs die von Ihm gefundenen Zahlen genau richtig seien, unter Zugrundelegung der Formeln von Bunsen für die Temperatur 1 bis 2·5° = 0·635 sei. Diese Zahl sei aber jedenfalls nur eine ungefähre. Die Absorptionsgröfse des Ozons nimmt mit steigender Temperatur sehr rasch ab. Es wurde z. B. gefunden :

Ozon in 100 cbcm Gasgemenge	100 cbcm Flüssigkeit enthalten absorb. Ozon	bei
1·694 cbcm	0·611 cbcm von 0° u. 0m·76	16·5° u. 0m·7358 Druck.

Auch unter Anwendung von ozonhaltiger Luft wurde eine reichlich ozonhaltige Absorption erhalten; eine solche enthält aber stets Spuren von Salpetersäure und röthet Lackmuspapier vor der Entfärbung schwach. Salpetrige Säure und Wasserstoffsuperoxyd konnte in einem solchen 0·4 Proc. Ozon haltenden Wasser auch nach mehrtägigem Stehen nicht nachgewiesen werden.

Em. Schöne (3) hat sich gleichfalls mit dem *Verhalten von Ozon und Wasser* zu einander beschäftigt. Mit durch Electrolyse dargestelltem Ozon erhielt derselbe folgende Resultate : 1) Ozon oxydirt Wasser nicht zu Wasserstoffsuperoxyd, 2) Ozon wird von Wasser in ziemlich bedeutendem Maafse absorbirt und zwar auch von Wasser von Zimmertemperatur. Das beobachtete Maximum war 0·0189 g oder 8·81 cbcm (reduc.) Ozon (O_3) im l (bei 18·2° und 741·5 mm Druck, sowie bei einem Gehalt von 4·93 Gewichts- oder 3·29 Volumprocenten

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 806. — (2) Jahresber. f. 1872, 171. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1224.

Ozon im trockenen Gase). Enthält der ozonisirte Sauerstoff etwas Stickstoff, so ist die absorbirte Menge Ozon geringer als unter sonst gleichen Umständen bei Anwendung stickstofffreien Gases. 3) Ozon erleidet in Berührung mit Wasser qualitativ keine Veränderung. 4) Beim Durchleiten ozonisirten Sauerstoffs durch Wasser wird der Ozongehalt des Gases vermindert (1). Beim einfachen Sammeln ursprünglich trockenen ozonisirten Sauerstoffgases in einer Wasserwanne beträgt die Ozonabnahme ungefähr den vierten Theil der vorher vorhanden gewesenen Menge. Dieser Ozonverlust ist um so bedeutender, je längere Zeit und mit je gröfserer Oberfläche das Gas mit dem Wasser in Berührung ist. 5) Aus diesem Grunde ist die Verminderung des Ozongehaltes beim Durchleiten durch Wasser nur sehr unbedeutend durch die Absorption bedingt. 6) Ozon wird durch Wasser in gewöhnlichen Sauerstoff umgewandelt, wobei nach etwa 3 Tagen der ursprüngliche Ozongehalt auf die Hälfte reducirt und nach 15 Tagen alles Ozon bis auf Spuren verschwunden ist. Diese Umwandlung ist von einer Raumausdehnung begleitet. Schöne bemerkt noch, dafs Ozon ohne zerstört zu werden einige Zeit der Haut des menschlichen Körpers anhaftet. Aus den von Carius mitgetheilten Zahlen berechnet Schöne den Absorptionscoëfficienten für 16·5° zu 0·373, eine Zahl, welche mit dem aus Schöne's Zahlen berechneten Absorptionscoëfficienten 0·366 sehr gut übereinstimmt. Da aber der partiäre Druck des Ozons, den Carius für die Ableitung des Absorptionscoëfficienten angenommen, zu klein ist, so wird der wahre Absorptionscoëfficient *kleiner* sein. Schöne weist schliefslich noch darauf hin, dafs die Löslichkeit des Ozons in Wasser bereits im Jahre 1845 von Williamson (2) constatirt wurde und zählt die Chemiker auf, welche diese Löslichkeit negiren.

(1) Diese Thatsache ist bereits früher beobachtet von Andrews (Jahresber. f. 1855, 288), Soret (Pogg. Ann. **121**, 272) und Meifsner (neue Untersuchungen über den elektr. Sauerstoff 1869, 63 u. 108 ff.). — (2) Ann. Chem. Pharm. **54**, 130.

Behrens (1) hat gefunden, dafs ein Ihm in Originalverpackung übergebenes *Ozonwasser* von Krebs, Kroll und Comp. in Berlin nichts war als eine stark verdünnte Lösung von *unterchloriger Säure* in Wasser. Mit salpetersaurem Silber trübte sich das Wasser schwach, beim Erwärmen aber verstärkte sich diese Trübung unter schwacher Gasentwickelung so, dafs die Flüssigkeit weifs und in zolldicker Schicht undurchsichtig wurde. Eben so wurden Goldblättchen beim Zusatz von Salzsäure gelöst und eine blanke Platinschale beim Eindampfen unter Bildung von Platinchlorid angegriffen. Auch O. Jacobsen erhielt bei Wiederholung dieser Versuche gleiche Resultate.

Binz (2) vertheidigt die *Bläuung des Guajakharzes* als ein Zeichen der Anwesenheit von Ozon und bespricht das *Vorkommen des Ozons im thierischen Organismus.*

O. Silvestri (3) beschreibt *Schwefelkrystalle,* welche Er in einer Schwefelgrube in Sicilien aufgefunden hat und welche in ihren Eigenschaften vollständig denen des rhombischen Schwefels entsprachen. Spec. Gew. bei 26° = 2·00630, Schmelzpunkt 124 bis 125°, Erstarrungspunkt 96 bis 99·5°, spec. Wärme = 0·1776. Die Krystalle waren bis 3 cm lang und stimmten auch in ihren Winkeln genau mit denen des rhombischen Schwefels überein.

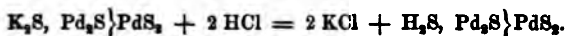
W. Skey (4) übergiefst zur *Entwickelung von Schwefelwasserstoff*, wie er als Reagens in Laboratorien gebraucht wird, ein Gemenge von Stücken von Bleiglanz und granulirtem Zink mit Salzsäure, welche mit ihrem zwanzigfachen Wasser verdünnt ist. Das sich entwickelnde Gas enthält nur wenig Wasserstoffgas und Spuren von Salzsäure. Einen Apparat, der es gestattet die Entwickelung beliebig zu unterbrechen, construirt man zweckmäfsig in der Weise, dafs man ein gröfseres Stück Bleiglanz und ein gröfseres Stück Zink durch Drähte,

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **22**, 230; Dingl. pol. J. **209**, 78. — (2) Chem. Centr. 1873, 72. — (3) Gazz. chim. ital. 1873, 578. — (4) Chem. News **27**, 161; Dingl. pol. J. **209**, 236; Monit. scientif. [3] **3**, 1103; Pharm. J. Trans. [3] **3**, 827.

welche durch den Kork des Apparates geführt sind und mittelst geeigneter Verbindungsschrauben mit einander in Contact gebracht werden können, elektrisch mit einander verbindet. Wenn man besorgt ist, das Zink und den Bleiglanz vor directem Contact zu bewahren, hört die Gasentwickelung augenblicklich auf, nachdem die Verbindung der Drähte unterbrochen worden ist, und beginnt wieder bei Herstellung der Verbindung. Es ist aber dann nöthig, das Zink zu amalgamiren. Statt Bleiglanz kann auch jedes andere Schwefelmetall, welches ein Leiter der Elektricität ist, angewandt werden.

J. P. Cooke (1) schlägt vor, bei Fällungen durch Schwefelwasserstoff sich mit *Schwefelwasserstoff unter Druck gesättigten Wassers* zu bedienen, welches man wie Sodawasser in einem Syphon aufbewahren kann.

R. Schneider (2) hat Seine im Jahresber. für 1870, S. 229 mitgetheilte Untersuchung über *Schwefelsalze* fortgesetzt. Es wurde dort schon angegeben, dafs beim Behandeln von *Kaliumpalladium-Sulfopalladat* $K_2S, Pd_2S\}PdS_2$ mit Salzsäure nur Chlorkalium, aber kein Palladium in Lösung geht. Es wird hierbei zunächst das Kalium durch Wasserstoff ersetzt :



$$K_2S, Pd_2S\}PdS_2 + 2\,HCl = 2\,KCl + H_2S, Pd_2S\}PdS_2.$$

Der Wasserstoff des H_2S wird aber durch den Sauerstoff der Luft schnell oxydirt und es bildet sich $\left.\begin{matrix}PdS\\PdS\end{matrix}\right\}PdS_2$, eine Verbindung, welche beim Trocknen leicht Sauerstoff aufnimmt und dann beim Erhitzen im Kohlensäurestrom Schwefelsäure abgiebt. Beim Glühen hinterläfst sie *Einfach-Schwefelpalladium* PdS. Letzteres ist ein schwarzgraues, aus mattglänzenden Krystallfragmenten bestehendes Pulver, welches selbst von kochendem Königswasser nur träge angegriffen wird und erst in heller Rothgluth Schwefel verliert. Fügt man zu 1 Mol. in Wasser vertheiltem Kaliumpalladium-Sulfopalladat unter Umrühren eine

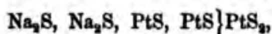
(1) Chem. News **28**, 64; Am. Chemist (1873) **4**, 173. — (2) J. pr. Chem. [2] **7**, 214 und Pogg. Ann. **148**, 625.

verdünnte wässerige Lösung von 2 Mol. salpetersaurem Silberoxyd, so verändert sich das blaue Sulfosalz sofort und es verschwindet alles Silber aus der Lösung. Es wird dabei aber nicht allein das Kalium des Salzes durch Silber ersetzt, sondern es tritt auch Abscheidung von metallischem Silber ein. Bei Anwendung einer verdünnten ammoniakalischen Silberlösung findet dagegen letzteres nicht statt und man erhält dann nach völligem Auswaschen mit Wasser und Entfernen geringer Mengen von Ammoniak und von Spuren metallischen Silbers durch Behandeln mit kalter Salpetersäure *Silberpalladium-Sulfopalladat* $\left.Ag_2S, Pd_2S\right\} PdS_2$. Die Verbindung bildet weifsgraue, metallglänzende, hexagonale Krystallblätter und ist durch einen hohen Grad chemischer Beständigkeit ausgezeichnet. — Werden 4 Theile des früher beschriebenen zinnsauren Zinnoxydul-Platinoxyduls $Pt_2Sn_6O_{10}$ mit 6 Th. Soda und etwa 8 Th. Schwefel zusammengeschmolzen, so entsteht als Hauptproduct eine Verbindung Pt_4SnS_6, das *Tetraplatin-Sulfostannat* und nur als Nebenproduct *Natriumplatin-Sulfostannat* $\left.Na_2S, 3\,PtS\right\} SnS_2$, welches durch fortgesetztes sorgfältiges Schlämmen von der anderen Verbindung getrennt werden mufs. Das Tetraplatin-Sulfostannat, welches nach Schneider die Constitution $\left.\overset{''}{Pt}S, \overset{''}{Pt}S, \overset{''}{Pt}S, \overset{''}{Pt}S\right\} \overset{IV}{Sn}S_2$ besitzt, bildet ein schwarzgraues Krystallpulver, das unter dem Mikroskop als ein gleichmäfsiges Aggregat kleiner glänzender Nadeln erscheint. An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ist es unveränderlich, wird aber bei starkem und anhaltendem Glühen unter Luftzutritt vollständig zersetzt. Gegen Säuren verhält es sich äufserst beständig. — Schmilzt man gleiche Theile Platinsalmiak, Schwefel und Soda zusammen, so entsteht nicht, wie Vauquelin (1) angiebt, Einfach-Schwefelplatin, sondern eine der vorhergehenden entsprechende Verbindung, das *Tetraplatin-Sulfoplatinat* $Pt_5S_6 = \left.\overset{''}{Pt}S, \overset{''}{Pt}S, \overset{''}{Pt}S, \overset{''}{Pt}S\right\} \overset{IV}{Pt}S_2$. Dasselbe bildet kleine, dunkel stahlgraue, lebhaft metallglänzende Nädelchen,

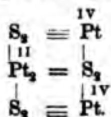
(1) Ann. chim. phys. **5**, 260.

deren Form dem rhombischen Systeme anzugehören scheint. Im trockenen Zustande an trockener Luft aufbewahrt hält sich die Verbindung unverändert. In feuchtem Zustand, besonders in der Wärme, oxydirt sie sich dagegen leicht. Sie mufs daher im Vacuum über Schwefelsäure oder durch Erwärmen im Kohlensäurestrom getrocknet werden. Bei Luftabschlufs geglüht, giebt sie $^1/_6$ ihres Schwefelgehaltes ab und verwandelt sich in Einfach-Schwefelpalladium. Bei freiem Luftzutritt erhitzt, verbrennt der Schwefel vollständig und es hinterbleibt schwammförmiges Platin. Gegen Säuren ist die Verbindung sehr beständig, durch schmelzende Salpetersäure wird sie dagegen leicht und vollständig zersetzt.

In einer weiteren Abhandlung theilt Schneider (1) ferner mit, dafs Er in dem *Dinatriumplatin-Sulfoplatinat*



die vier Atome Natrium durch ein vierwerthiges Atom Platin ersetzt habe. Völlig ausgewaschenes, frisch bereitetes und unter luftfreiem Wasser befindliches Dinatriumplatin-Sulfoplatinat wird mit einem Ueberschufs einer verdünnten Auflösung von Natriumplatinchlorid versetst und die schwarzgrau gewordene Krystallmasse etwa eine Stunde lang unter bisweiligem Umrühren mit der Platinlösung in Berührung gelassen. Dann werden die Krystalle abfiltrirt, abgeprefst und unter Abhaltung des atmosphärischen Sauerstoffs getrocknet. Die Verbindung hat die Zusammensetzung Pt_2S_3 oder die Structur



Sie bildet schwarzgraue, schwach glänzende, nadelförmige, zum Theil etwas plattgedrückte Kryställchen von der Form des Dinatriumplatin-Sulfoplatinats. Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt nimmt sie (besonders beim Erwärmen) schnell, im

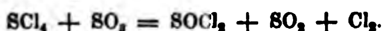
(1) J. pr. Chem. 8, 29; Pogg. Ann. 149, 381.

trockenen Zustande langsamer Sauerstoff auf, unter Bildung von Schwefelsäure. — Weiterhin hat Schneider noch *Doppelverbindungen* von *Schwefelzink* und *Schwefelcadmium* mit *Schwefelnatrium* und *Schwefelkalium* dargestellt. Schmilzt man 1 Theil Schwefelzink mit 24 Th. kohlensaurem Kali und 24 Th. Schwefel bei heller Rothgluth zehn Minuten lang zusammen, so bleiben beim Behandeln der erkalteten Schmelze mit Wasser zarte farblose rhombische Krystallblättchen zurück, welche sich durch Schlämmen von gleichzeitig gebildetem Schwefelzink trennen lassen. Die Analyse ergab die Formel K_2S, 3 ZnS. Die Verbindung hält sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich. Auch wenn sie bei Luftabschlufs bis zum Glühen erhitzt wird, verändert sie sich nicht, selbst den Glanz behält sie bei. Auch beim Glühen an der Luft scheint nur oberflächliche Oxydation stattzufinden. Beim Erhitzen im Wasserstrom bis zur Rothgluth bleibt sie ebenfalls unverändert. Von Wasser wird sie durchaus nicht verändert, von selbst sehr stark verdünnten Mineralsäuren dagegen unter stürmischer Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt. Behandelt man die Verbindung in Wasser suspendirt mit salpetersaurem Silber oder Kupfer, so bilden sich die Salze Ag_2S, 3 ZnS und CuS, 3 ZnS. Quecksilberchlorid, salpetersaures Bleioxyd und schwefelsaures Thalliumoxydul bewirken keine Veränderung. Wie mit Schwefelkalium so geht das Schwefelzink auch mit Schwefelnatrium eine Verbindung Na_2S, 3 ZnS ein, die indefs an Beständigkeit und äufserer Schönheit der Kaliumverbindung bedeutend nachsteht. — Durch Zusammenschmelzen von Schwefelcadmium mit Schwefel und kohlensaurem Kali konnte nur das schon früher von Schüler (1) beschriebene krystallisirte Schwefelcadmium, aber kein Schwefelsalz erhalten werden. Beim Schmelzen von 1 Th. CdS mit 12 Th. trockener Soda und 12 Th. Schwefel wurde dagegen eine Verbindung Na_2S, 3 CdS erhalten. Da sich diese aber beim Waschen mit Wasser zersetzte, indem Schwefelnatrium

(1) Jahresber. f. 1853, 367.

in Lösung ging und wässeriger Weingeist gebildetes schwefelsaures Natron nicht vollständig wegnimmt, so konnte dieses Salz nicht in völlig reinem Zustande erhalten werden.

A. Michaelis und O. Schifferdecker (1) haben Ihre Untersuchungen über *Vierfach Chlorschwefel* fortgesetzt (2). Reiner Chlorschwefel (67·5 g), welcher durch eine Kältemischung auf — 20 bis — 22° abgekühlt war, wurde mitsammt der Kältemischung auf einer Waage tarirt und dann ein langsamer Strom trocknen Chlors eingeleitet. Nach etwa 10stündigem Einleiten, wobei die Kältemischung erneuert wurde, waren dann 106·0 g Chlor aufgenommen, während sich zur Bildung von SCl_4 106·5 g berechnen. Bei weiterem Einleiten trat keine Gewichtsvermehrung mehr ein. Eine Analyse der erhaltenen Flüssigkeit (es wurde das Verhältnifs von Schwefel zu Chlor bestimmt) ergab in zwei Versuchen 80·89 und 82·28, also im Mittel 81·59 Proc. Chlor und 19·11 und 17·72, also im Mittel 18·41 Proc. Schwefel, während sich 81·61 Proc. Chlor und 18·39 Proc. Schwefel berechnen. Der Vierfach-Chlorschwefel bildet eine leicht bewegliche gelbbraune Flüssigkeit, deren Farbe sich von der viel mehr rothen des Zweifach-Chlorschwefels wesentlich unterscheidet. Aufserhalb der Kältemischung verliert er sofort unter Aufkochen Chlor, indem er sich stark dabei abkühlt. Mit Wasser zersetzt er sich lebhaft unter Entwicklung von schwefliger Säure und Abscheidung von wenig Schwefel. Die Menge des letzteren hängt von der Heftigkeit der Zersetzung d. h. von der Menge des Chlorschwefels im Verhältnifs zum Wasser und von der Temperatur des letzteren ab. Auf wasserfreie Schwefelsäure im Verhältnifs von je einem Molekül wirkt er nach der Gleichung :



$$SCl_4 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2 + Cl_2.$$

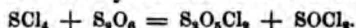
Dabei bildet sich immer etwas $S_2O_5Cl_2$, indem ein Theil des gebildeten Thionylchlorürs auf das Anhydrid einwirkt :

(1) Ann. Chem. Pharm. **170**, 1; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 998. — (2) Jahresber. f. 1872, 175.



$$SOCl_2 + S_2O_6 = S_2O_5Cl_2 + SO_2.$$

Da man bei dieser Reaction etwa 80 Proc. der berechneten Menge Thionylchlorür erhält und dieses sich leicht von dem gebildeten Pyroschwefelsäurechlorid trennen läfst, so bildet diese Umsetzung eine *bequeme Darstellungsmethode für Thionylchlorür.* Die zuerst röthliche Farbe des letzteren beseitigt man am besten durch einigemal wiederholtes Rectificiren mit geringen Mengen wasserfreier Schwefelsäure. Durch Einwirkung von Vierfach-Chlorschwefel auf zwei Moleküle Schwefelsäureanhydrid bildet sich Thionylchlorür und Pyroschwefelsäurechlorid :

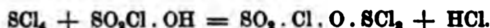


$$SCl_4 + S_2O_6 = S_2O_5Cl_2 + SOCl_2.$$

Diese Umsetzung wurde, wie schon früher (1) angegeben, zum Nachweis benutzt, dafs der Vierfach-Chlorschwefel wirklich eine chemische Verbindung ist, und nicht nur auf Absorption des Chlors von S_2Cl_2 oder SCl_2 beruht. Auf schweflige Säure wirkt der Vierfach-Chlorschwefel nicht ein, auf Sulfurylhydroxylchlorid über 0^0 in derselben Weise, wie auf Schwefelsäureanhydrid, unter Abspaltung von Salzsäure, unter 0^0 unter Bildung von Schwefeloxytetrachlorid $S_2O_3Cl_4$. In Bezug auf die Dissociation des Vier- und Zweifach-Chlorschwefels verweisen wir auf den allgemeinen Theil des nächstjährigen Berichtes.

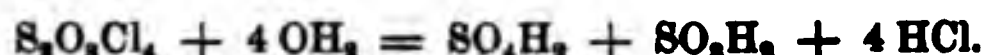
Millon (2) hatte früher angegeben, dafs man durch *Einwirkung von feuchtem Chlor auf* mit Chlor gesättigten *Chlorschwefel* weifse Krystalle erhalte und Carius (3) bestätigte diese Angabe. Die Verbindung hatte, nach Millon, die Zusammensetzung $S_2O_3Cl_4$. A. Michaelis und O. Schifferdecker (4) konnten jedoch nach Millon's Vorschrift nur sehr wenig einer gelbweifsen, schmierigen Masse, welche sich auf keine Weise reinigen liefs, erhalten. Dagegen gelangen es Ihnen, eine Verbindung von obiger Zusammensetzung durch Einwirkung von Vierfach-Chlorschwefel auf Sulfurylhydroxylchlorid darzustellen :

(1) Jahresber. f. 1872, 175. — (2) Jahresber. f. 1850, 275. — (3) Jahresber. f. 1858, 89. — (4) Ann. Chem. Pharm. **170**, 22; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 996.



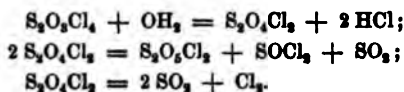
$$SCl_4 + SO_2Cl.OH = SO_2.Cl.O.SCl_3 + HCl.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung, welche Michaelis und Schifferdecker *Schwefeloxytetrachlorid* genannt haben, mischt man 1 Mol. Chlorschwefel S_2Cl_2 mit zwei Molekülen Hydroxylchlorid, kühlt die Mischung durch Schnee und Kochsalz auf — 13 bis — 18° ab und leitet einen Strom trockenen Chlors ein. Es beginnt dann nach einiger Zeit eine sehr bedeutende Salzsäureentwickelung, indem sich gleichzeitig eine feste Masse, zuerst um das Einleitungsrohr (welches man sehr weit nehmen mufs), dann an den Wänden ausscheidet. Nachdem der Kolbeninhalt zu einer breiförmigen Masse erstarrt ist, hält man die Temperatur am Besten auf — 13° und fährt mit dem Einleiten des Chlors unter öfterem Durchstechen der oben gebildeten Kruste und Umschütteln fort, bis die Masse vollständig fest geworden. Dann entfernt man die Kältemischung und leitet noch so lange Chlor ein, bis die Masse fast weifs geworden, worauf man das anhängende Chlor durch Kohlensäure verdrängt. Das Schwefeloxytetrachlorid ist in völlig reinem Zustande eine weifse krystallinische Masse, welche durch etwas anhängendes Chlor leicht gelblich gefärbt erscheint und dann dem Phosphorsuperchlorid äufserst ähnlich sieht. Der Geruch ist eigenthümlich, sehr reizend, die Schleimhäute stark afficirend. Mit kaltem Wasser zerfällt es nach der Gleichung :



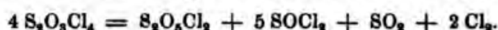
$$S_2O_3Cl_4 + 4\,OH_2 = SO_4H_2 + SO_3H_2 + 4\,HCl.$$

Mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur tritt aufserdem noch freier Schwefel auf und zwar um so mehr, je wärmer das Wasser ist. Es zischt mit dem Wasser wie Hydroxylchlorid. In schlecht geschlossenen Gefäfsen, oder unter einer Glocke neben Wasser, zerfliefst es unter Entwickelung von HCl, Cl und SO_2 zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche bei der Destillation $SOCl_2$ und $S_2O_5Cl_2$ lieferte. Der Vorgang hierbei ist wahrscheinlich durch die Gleichungen ausgedrückt :



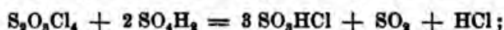
$$S_2O_3Cl_4 + OH_2 = S_2O_4Cl_2 + 2\,HCl;$$
$$2\,S_2O_4Cl_2 = S_2O_5Cl_2 + SOCl_2 + SO_2;$$
$$S_2O_4Cl_2 = 2\,SO_2 + Cl_2.$$

Das Schwefeloxytetrachlorid schmilzt bei 57° unter Entwickelung von Chlor und schwefliger Säure, indem sich zugleich ein Theil in weifsen feinen Nadeln, wie Eisblumen aussehend, verflüchtigt. Die entstandene Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten nur theilweise und besteht gröfstentheils aus $SOCl_2$ und $S_2O_5Cl_2$:

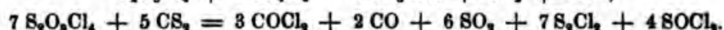


$$4\,S_2O_3Cl_4 = S_2O_5Cl_2 + 5\,SOCl_2 + SO_2 + 2\,Cl_2.$$

Die Einwirkung auf Schwefelsäurehydrat und auf Schwefelkohlenstoff ist durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



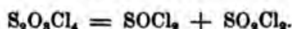
$$S_2O_3Cl_4 + 2\,SO_4H_2 = 3\,SO_3HCl + SO_2 + HCl;$$



$$7\,S_2O_3Cl_4 + 5\,CS_2 = 3\,COCl_2 + 2\,CO + 6\,SO_2 + 7\,S_2Cl_2 + 4\,SOCl_2.$$

Auf Phosphorsuperchlorid wirkt die Verbindung selbst beim Erwärmen nicht ein. Auch durch Einwirkung von SO_3 auf sehr stark abgekühlten, mit Chlor gesättigten Chlorschwefel, bildet sich etwas einer festen Substanz, welche mit $S_2O_3Cl_4$ identisch zu sein scheint.

Bei längerem Aufbewahren erleidet das Schwefeloxytetrachlorid eine Veränderung, indem es sich in eine schwach gelb gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit verwandelt. A. Michaelis und C. Mathias (1) haben nachgewiesen, dafs diese mit Tetrachlorid gleich zusammengesetzt ist und aus einem Gemenge von gleichen Molekülen $SOCl_2$ und SO_2Cl_2 besteht:



$$S_2O_3Cl_4 = SOCl_2 + SO_2Cl_2.$$

Setzt man zu der Flüssigkeit die entsprechende Menge von SO_3, so wird $SOCl_2$ in $S_2O_5Cl_2$ verwandelt:



$$SOCl_2 + S_2O_6 = S_2O_5Cl_2 + SO_2$$

und es läfst sich nun das Sulfurylchlorid (Siedep. 70°) von dem Pyroschwefelsäurechlorid (Siedep. 146°) trennen. Mit PCl_5 erhält man gerade auf Thionylchlorür unter Entwickelung von Chlor:



$$SOCl_2 + SO_2Cl_2 + PCl_5 = 2\,SOCl_2 + Cl_2 + PCl_3O.$$

J. B. Hannay (2) theilt die schon bekannte Thatsache mit, dafs sich beim Zusammenbringen von *Brom* und *Schwefel*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1452. — (2) Chem. Soc. J. [2] **11**, 823.

im Verhältnifs von 80 zu 32 unter schwacher Wärmeentwickelung eine tief rothe, an der Luft rauchende Flüssigkeit von der Zusammensetzung S_2Br_2 bildet. Dieselbe hat ein spec. Gew. von 2·629. Setzt man sie in dünner Schicht der Luft aus, so scheidet sich freier Schwefel in schönen Krystallen ab. Derselbe ist in Schwefelkohlenstoff völlig löslich, ebenso der durch viel Wasser ausgeschiedene amorphe Schwefel. Phosphor löst sich in dem Schwefelbromid unter Wärmeentwickelung auf; diese Lösung explodirte beim Versuch sie zu destilliren. Amorpher Phosphor ist auf Bromschwefel ohne Wirkung, Kalium und Natrium in dünnen Stücken entzünden sich, Aluminiumfolie bleibt blank, Antimonpulver verbindet sich mit dem Brom ohne Feuererscheinung, Arsen löst sich zu einer farblosen, unangenehm riechenden Flüssigkeit. Methylalkohol bildet unter Schwefelabscheidung eine saure, die Augen und Nase stark reizende Flüssigkeit, mit JCl entsteht S_2Cl_2 und Bromjod.

Melsens (1) stellt nach einem früheren Vorschlage von Dumas (2) *schweflige Säure* durch *Einwirkung* von *Schwefel* auf *Schwefelsäure* dar. Beim Arbeiten in Glasgefäfsen ist es zur Erzeugung eines regelmäfsigen Stromes nöthig, Bimssteinstücke hinzuzufügen. Arbeitet man in gufseisernen Gefäfsen, so gelingt es leicht, grofse Mengen flüssiger schwefliger Säure darzustellen. Versuche, *den Siedepunkt* der Säure genau festzustellen, blieben erfolglos; es konnten nur Regnault's frühere Resultate bestätigt werden.

Js. Pierre (3) bemerkt hierzu, dafs Er schon vor 26 Jahren ein Verfahren zur *Bestimmung des Siedepunktes der schwefligen Säure* mitgetheilt habe. Man bringt die flüssige Säure in ein dünnwandiges Probirglas und verschliefst dieses mit einem doppelt durchbohrten Kork. Die eine Durchbohrung nimmt ein Thermometer auf, die andere, weitere, verstattet den Dämpfen einen Ausweg. Bei gewöhnlicher Temperatur beginnt die

(1) Compt. rend. **76**, 92. — (2) Traité de Chimie **1**, 149. — (3) Compt. rend. **76**, 214.

Säure dann zuerst heftig zu sieden, in Folge der Verdunstungskälte mäſsigt sich das Sieden aber bald, wird durch Wärmeaufnahme wieder heftig, verlangsamt sich dann wieder u. s. w. Während dieses wechselnd starken Siedens schwankt der Siedepunkt kaum innerhalb 0·2°. Umgiebt man das Röhrchen mit einem Flanell, um die Bildung eines wässerigen Niederschlages auf dem Glase zu verhüten, so ist die Grenze noch enger. Der so gefundene Siedepunkt ist etwa —8°.

A. Michaelis und G. Koethe (1) haben die Einwirkung von *schwefligs. Natron* und von *schwefliger Säure* auf *Jodblei* untersucht. Es ist darüber schon im Jahresbericht f. 1871, 216 Anmerk. berichtet.

P. Schützenberger und Ch. Risler (2) besprechen das *Verhalten des Sauerstoffs zu hydroschwefligs. Natrium.* Eine Lösung dieses Salzes, ebenso eine ammoniakalische Kupferoxydullösung oder eine saure, mittelst Na_2SO_2 reducirte Indigolösung bewirken auf Zusatz von lufthaltigem Wasser eine Theilung des darin enthaltenen Sauerstoffs in zwei Hälften, von denen die eine das zugesetzte Reagens oxydirt, während die andere gegen überschüssig zugesetztes Reductionsmittel wirkungslos ist und erst bei Aenderung der Temperatur oder Reaction der Flüssigkeit zur Geltung kommt. Möglicherweise bildet sich zuerst Wasserstoffsuperoxyd, das aber durch Chromsäure und Aether nicht nachgewiesen werden konnte. Andere Reductionsmittel, wie Zinnchlorür oder alkalische Lösungen von reducirtem Indigo, entziehen sofort den ganzen Sauerstoffgehalt. In Bezug auf die Methode der Sauerstofftitrirung durch das hydroschwefligs. Natron verweisen wir auf den analytischen Theil dieses Berichtes.

W. Skey (3) hält die von H. Highton (4) hervorgehobene Entwickelung von *Schwefelwasserstoff* bei *der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure* mit Kohle als negativer und Zink als positiver Elektrode, durch Absorption von Schwefelwasserstoff

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 999. — (2) Compt. rend. **76**, 1214. — (3) Chem. News **27**, 116. — (4) Jahresber. f. 1872, 178.

aus der Atmosphäre durch die Kohle oder durch einen Gehalt an Sulfiden in derselben bedingt, während Highton (1) Seine Ansicht, daſs der Schwefelwasserstoff durch Elektrolyse der Schwefelsäure entstehe, aufrecht zu erhalten sucht.

J. Warner (2) hat gefunden, daſs beim Durchleiten von *Wasserstoff* (auch von völlig reinem) durch Schwefelsäure, die auf 160° erhitzt ist, sich *schweflige Säure* bildet, deren Menge mit der Temperatur der Schwefelsäure wächst.

J. Kolb (3) hat in Folge eines Preisausschreibens der Industriellen Gesellschaft in Mühlhausen eine neue, sehr genaue *Tabelle über den Säuregehalt der wässerigen Schwefelsäure* von verschiedenem spec. Gew. durch Versuche construirt, welche wir im Folgenden mittheilen (4) :

Grade nach Baumé	Dichtigkeit	100 Gewichtstheile enthalten				1 l enthält in kg			
		wasserf. Säure	H_2SO_4	Säure von 60°	Säure von 53°	wasserf. Säure	H_2SO_4	Säure von 60°	Säure von 53°
0	1·000	0·7	0·9	1·2	1·3	0·007	0·009	0·012	0·013
1	1·007	1·5	1·9	2·4	2·8	0·015	0·019	0·024	0·028
2	1·014	2·3	2 8	3·6	4·2	0·023	0·028	0·036	0·042
3	1·022	3·1	3·8	4·9	5·7	0·032	0·039	0·050	0·058
4	1·029	3·9	4·8	6·1	7·2	0·040	0·049	0·063	0·074
5	1·037	4·7	5·8	7·4	8·7	0·049	0·060	0·077	0·090
6	1·045	5·6	6·8	8·7	10·2	0·059	0·071	0·091	0·107
7	1·052	6·4	7·8	10·0	11·7	0·067	0·082	0·105	0·123
8	1·060	7·2	8·8	11·3	13·1	0·076	0·093	0·120	0·139
9	1·067	8·0	9·8	12·6	14·6	0·085	0·105	0·134	0·156
10	1·075	8·8	10·8	13·8	16·1	0·095	0·116	0·148	0·173
11	1·083	9·7	11·9	15·2	17·8	0·105	0·129	0·165	1·193
12	1·091	10·6	13·0	16·7	19·4	0·116	0·142	0·182	0·211
13	1·100	11·5	14·1	18·1	21·0	0·126	0·155	0·199	0·231
14	1·108	12·4	15·2	19·5	22·7	0·137	0·168	0·216	0·251
15	1·116	13·2	16·2	20·7	24·2	0·147	0·181	0·231	0·270
16	1·125	14·1	17·3	22·2	25·8	0·159	0·195	0·250	0·290
17	1·134	15·1	18·5	23·7	27·6	0·172	0·210	0·269	0·313
18	1·142	16·0	19·6	25·1	29·2	0·183	0·224	0·287	0·333
19	1·152	17·0	20·8	26·6	31·0	0·196	0·239	0·306	0·357
20	1·162	18·0	22·2	28·4	33·1	0·209	0 258	0·330	0·385
21	1·171	19·0	23·3	29·8	34·8	0·222	0·273	0·349	0·407
22	1·180	20·0	24·5	31·4	36·6	0·236	0·289	0·370	0·432

(1) Chem. News **27**, 152. — (2) Chem. News **28**, 13. — (3) Dingl. pol. J. **209**, 268. — (4) Die Dichtigkeiten beziehen sich auf eine Temperatur von 15° C.

Grade nach Baumé	Dichtigkeit	100 Gewichtstheile enthalten				1 l enthält in kg			
		wasserf. Säure	H_2SO_4	Säure von 60°	Säure von 53°	wasserf. Säure	H_2SO_4	Säure von 60°	Säure von 53°
23	1·190	21·1	25·8	33·0	38·5	0·251	0·307	0·393	0·458
24	1·200	22·1	27·1	34·7	40·5	0·265	0·325	0·416	0·486
25	1·210	23·2	28·4	36·4	42·4	0·281	0·344	0·440	0·513
26	1·220	24·2	29·6	37·9	44·2	0·295	0·361	0·463	0·539
27	1·231	25·3	31·0	39·7	46·3	0·311	0·382	0·489	0·570
28	1·241	26·3	32·2	41·2	48·1	0·326	0·400	0·511	0·597
29	1·252	27·3	33·4	42·8	49·9	0·342	0·418	0·536	0·625
30	1·263	28·3	34·7	44·4	51·8	0·357	0·438	0·561	0·654
31	1·274	29·4	36·0	46·1	53·7	0·374	0·459	0·587	0·684
32	1·285	30·5	37·4	47·9	55·8	0·392	0·481	0·616	0·717
33	1·297	31·7	38·8	49·7	57·9	0·411	0·503	0·645	0·751
34	1·308	32·8	40·2	51·1	60·0	0·429	0·526	0·674	0·785
35	1·320	33·9	41·6	53·3	62·1	0·447	0·549	0·704	0·820
36	1·332	35·1	43·0	55·1	64·2	0·468	0·573	0·734	0·856
37	1·345	36·2	44·4	56·9	66·3	0·487	0·597	0·765	0·892
38	1·357	37·2	45·5	58·3	67·9	0·505	0·617	0·791	0·921
39	1·370	38·3	46·9	60·0	70·0	0·525	0·642	0·822	0·959
40	1·383	39·5	48·3	61·9	72·1	0·546	0·668	0·856	0·997
41	1·397	40·7	49·8	63·8	74·3	0·569	0·696	0·891	1·038
42	1·410	41·8	51·2	65·6	76·4	0·589	0·722	0·925	1·077
43	1·424	42·9	52·8	67·4	78·5	0·611	0·749	0·960	1·108
44	1·438	44·1	54·0	69·1	80·6	0·634	0·777	0·994	1·159
45	1·453	45·2	55·4	70·9	82·7	0·657	0·805	1·030	1.202
46	1·468	46·4	56·9	72·9	84·9	0·681	0·835	1·070	1·246
47	1·483	47·6	58·3	74·7	87·0	0·706	0·864	1·108	1·290
48	1·498	48·7	59·6	76·3	89·0	0·730	0·893	1·143	1·333
49	1·514	49·8	61·0	78·1	91·0	0·754	0·923	1·182	1·378
50	1·530	51·0	62·5	80·0	93·3	0·780	0·956	1·224	1·427
51	1·540	52·2	64·0	82·0	95·5	0·807	0·990	1·268	1·477
52	1·563	53·5	65·5	83·9	97·8	0·836	1·024	1·311	1·529
53	1·580	54·9	67·0	85·8	100·0	0·867	1·059	1·355	1·580
54	1·597	56·0	68·6	87·8	102·4	0·894	1·095	1·402	1·636
55	1·615	57·1	70·0	89·6	104·5	0·922	1·131	1·447	1·688
56	1·634	58·4	71·6	91·7	106·9	0·954	1·170	1·499	1·747
57	1·652	59·7	73·2	93·7	109·2	0·986	1·210	1·548	1·804
58	1·671	61·0	74·7	95·7	111·5	1·019	1·248	1·599	1·863
59	1·691	62·4	76·4	97·8	114·0	1·055	1·292	1·654	1·928
60	1·711	63·8	78·1	100·0	116·6	1·092	1·336	1·711	1·995
61	1·732	65·2	79·9	102·3	119·2	1·129	1·384	1·772	2·065
62	1·753	66·7	81·7	104·6	121·9	1·169	1·432	1·838	2·137
63	1·774	68·7	84·1	107·7	125·5	1·219	1·492	1·911	2·226
64	1·796	70·6	86·5	110·8	129·1	1·268	1·554	1·990	2·319
65	1·819	73·2	89·7	114·8	133·8	1·332	1·632	2·388	2·434
66	1·842	81·6	100·0	128·0	149·3	1·503	1·842	2·058	2·750

Die concentrirteste Säure, welche Kolb durch Zusatz von wasserfreier Schwefelsäure zu der möglichst eingedampften Säure und Vertreibung des Ueberschusses durch Erwärmen auf 200°

darzustellen vermochte, enthielt 99·95 Proc. H_2SO_4. Das spec. Gew. dieser Säure war bei 0° = 1·857. (Marignac hatte früher 1·854 gefunden.) In Bezug auf die Veränderung des spec. Gew. der Schwefelsäure durch Verunreinigungen bemerkt Kolb folgendes :

Von *schwefliger Säure* absorbirt die concentrirte Schwefelsäure nur 0·009 ihres Gewichtes, oder das 58fache ihres Volums und ihre Dichtigkeit sinkt dabei von 1·841 auf 1·837. Die verdünnte Schwefelsäure löst mehr schweflige Säure auf und um so mehr, je verdünnter sie ist. *Salpetersäure* kann nur in einer Schwefelsäure unter 60·63° enthalten sein; in der verdünnteren Säure ist die Relation zwischen der Dichtigkeit und dem Gehalt an H_2SO_4 nur sehr wenig modificirt, da meistens auch hier der Salpetersäuregehalt nur gering ist. Auch absorbirtes *Stickoxydgas* hat wenig Einflufs auf die Dichtigkeit. Ein Gehalt an *salpetriger Säure* hat dagegen gröfseren Einflufs. Bei Schwefelsäure von den Dichtigkeiten, wie man sie gewöhnlich im Handel antrifft, erniedrigt die Sättigung mit salpetrigen Producten den Säuregehalt in Bezug auf Dichtigkeit um 1 bis 7 Proc. In Bezug auf *das schwefels. Bleioxyd* fand Kolb, dafs bei gewöhnlicher Temperatur :

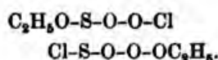
100 Th. H_2SO_4 von	1·841	spec. Gew.	0·089	Th.
„ „ „ „	1·793	„ „	0·011	„
„ „ „ „	1·540	„ „	0·008	„

dieses Salzes auflösen. Durch Gegenwart von schwefliger Säure wird diese Löslichkeit nicht vermehrt, wohl aber durch die von Salpetersäure.

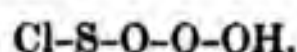
M. Müller (1) hat die *Constitution des ersten Chlorids der Schwefelsäure* SO_3HCl, welches Er als *Monochlorschwefelsäure* bezeichnet, festzustellen gesucht, indem Er die Salze und Aether dieser Verbindung studirte. Die Salze werden leicht durch Einwirkung der Verbindung auf Chloride erhalten. Die Einwirkung erfolgt schon in der Kälte und ist von reichlicher Salzsäureent-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 227

wickelung begleitet. Die Reindarstellung ist mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft. Mit Wasser zerfallen dieselben in Salzsäure und saures schwefels. Salz mit Alkohol in Salzsäure und äthylschwefelsaures Salz. Für sich erhitzt entweicht Chlor und schweflige Säure, schwefelsaures Salz bleibt im Rückstand. Versuche, durch Metalle das Chlor fortzunehmen, und so, falls dasselbe an Schwefel gebunden, Dithionsäure $\begin{array}{l}SO_3H\\ |\\ SO_3H\end{array}$ zu erhalten, blieben vorläufig ohne Erfolg. Aethylen verbindet sich unter starker Wärmeentwickelung mit dem Schwefelsäurehydroxylchlorid, indem sich $SO_3ClC_2H_5$ bildet. Dieser Aether ist nur im stark luftverdünnten Raum unzersetzt flüchtig; bei einem Druck von ca. 100 mm geht bei 93 bis 95^0 fast die ganze Menge über. Er bildet ein farbloses, leicht bewegliches, an feuchter Luft schwach rauchendes Liquidum, und besitzt einen stechenden, die Augen heftig zu Thränen reizenden Geruch. Er ist schwerer als Wasser, zersetzt sich langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen damit in Salzsäure, Schwefelsäure und Alkohol. Aethylschwefelsäure wird dabei keine Spur gebildet. Von diesem Aether sind zwei Isomere denkbar :



Die erste Verbindung wäre das Chlorid der Aethylschwefelsäure und müfste mit Wasser in Aethylschwefelsäure und Alkohol zerfallen. Da diefs nicht der Fall ist, giebt Müller dem Aether die zweite Formel und schliefst daraus für das Schwefelsäurechlorid die Constitution



Durch Einwirkung von Chloräthyl auf Schwefelsäureanhydrid entsteht, wie schon früher von Th. v. Purgold (1) gezeigt wurde, ebenfalls Chlorschwefelsäureäther, neben einer in Wasser löslichen Substanz, welche durch Kochen mit Baryumcarbonat isäthions.

(1) Jahresber. f. 1868, 415.

Baryt lieferte. Diese zweite Verbindung entstand wahrscheinlich durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf den Chlorschwefelsäureäther.

Melsens (1) hat gefunden, dafs sich *Sulfurylchlorid* SO_2Cl_2 auch ohne Mitwirkung des Sonnenlichts durch *directe Vereinigung von Chlor* und *schwefliger* Säure erhalten läfst. Man braucht nur schweflige Säure und trockenes Chlor in Eisessig zu leiten und das gebildete Sulfurylchlorid von anderen gleichzeitig gebildeten Producten (Chloressigsäuren) durch fractionirte Destillation zu trennen. Der Versuch gelingt in einem völlig vom Tageslichte abgeschlossenen und nur durch eine monochromatische Laterne erhellten Raume. Alle Versuche, Bromschwefelsäure auf demselben oder auf anderem Wege zu erhalten, blieben erfolglos. Auch wenn man durch häufiges Waschen und Glühen im Chlorstrome gereinigte Kohle mit Chlor sättigt und dann schweflige Säure darüber leitet, bildet sich Sulfurylchlorid. Bei der Absorption des Chlors durch die Kohle steigt die Temperatur; durch geeignete Abkühlung gelingt es indessen leicht, die Kohle vollständig mit Chlor zu sättigen. Verschiedene Kohlensorten verhalten sich einigermafsen verschieden, einige Sorten absorbirten fast ihr gleiches Gewicht an Chlor.

A. Michaelis (2) hatte früher gezeigt, dafs sich weder durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Schwefelsäureanhydrid oder auf Sulfurylhydroxylchlorid, noch durch Einwirkung von Schwefeltetrachlorid (3) auf diese Verbindung Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 bilde, und daraus geschlossen, dafs sich aus Schwefelsäureanhydrid und deren Derivaten überhaupt kein Sulfurylchlorid erhalten lasse. G. Gustavson (4) hat nun gefunden, dafs sich durch *Einwirkung von Chlorbor auf Schwefelsäureanhydrid* (1 Aeq. BCl_3 auf 2 Aeq. SO_3 in zugeschmolzenen Glasröhren auf 120° circa 8 Stunden lang erhitzt) bei 70 bis 71° sieden-

(1) Compt. rend. **76**, 92. — (2) Jahresber. f. 1870, 238. — (3) Jahresber. f. 1872, 175. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 9; vgl. Jahresber. f. 1872, 179.

des *Sulfurylchlorid* bildet und zwar wahrscheinlich nach der Gleichung :



$$2\,BCl_3 + 4SO_3 = 3\,SO_2Cl_2 + B_2O_3 + SO_2.$$

Die zugleich gebildete Verbindung von Borsäure und Schwefelsäureanhydrid bleibt nach Abtreiben von SO_2Cl_2 in den Röhren als feste Masse zurück, welche mit Wasser heftig reagirt, unter Bildung von krystallinischer Borsäure und von Schwefelsäure. Die Verbindung ist nicht analysirt worden; auf einem Platinblech erhitzt hinterläfst sie unter Ausstofsen von Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid geschmolzenes Borsäureanhydrid. Auf analoge Weise *Sulfurylbromid* darzustellen gelang nicht, es bildet sich nur Brom, Schwefligsäuregas und die erwähnte Verbindung von Borsäure und Schwefelsäureanhydrid. — Bei Einwirkung von Siliciumchlorid auf Schwefelsäureanhydrid bildet sich Pyroschwefelsäurechlorid $S_2O_5Cl_2$.

W. Spring (1) hat zur Aufklärung der *Constitution der Polythionsäuren* die Einwirkung von schwefligs. Salzen auf Chlorschwefel studirt. Trägt man den bei 138° siedenden Chlorschwefel S_2Cl_2 tropfenweise in eine Lösung von neutralem schwefligs. Kali, so zeigt sich eine schwache Temperaturerhöhung, die Flüssigkeit bleibt völlig klar und setzt nach kurzer Zeit eine reichliche Krystallisation von *trithions. Kali* ab. Gleichzeitig bildet sich etwas unterschwefligs. Kali. Setzt man die zur vollständigen Umwandlung des Trithionats nöthige Menge Chlorschwefel auf einmal zu der concentrirten Lösung des Sulfits, so scheidet sich eine reichliche Menge von flockigem amorphem Schwefel ab. Die Reaction verläuft also nicht nach der Gleichung (2) : $S_2Cl_2 + 2\,KSO_3K = S_2(SO_3K)_2 + 2\,KCl$, sondern

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1108. — (2) Diefs ist sehr natürlich. S_2Cl_2 ist eben nicht $Cl\text{-}\overset{II}{S}\text{-}\overset{II}{S}Cl$, sondern $\overset{IV}{S}Cl_2\overset{II}{S}$, d. h. das Sulfonchlorid des Chlorschwefels SCl_4 und es mufste also durch directe Umsetzung nicht Tetrathionsäure $S_2(SO_3K)_2$, sondern $\overset{II}{S}=\overset{IV}{S}\begin{matrix} \diagup SO_3K \\ \diagdown SO_3K \end{matrix}$ entstehen, d. h. Trithionsäure mit einem an Schwefel gebundenen Schwefelatom, welches letzteres sich aber statt dessen abspaltet. *A. M.*

es bildet sich $S(SO_3K)_2$ und der freigewordene Schwefel bildet dann in verdünnter Lösung und bei allmählicher Einwirkung unterschwefligs. und mehr trithions. Salz. Auch bei Einwirkung von S_2Cl_2 auf unterschwefligs. Baryt bildet sich kein Tetrathionat. — Durch Einwirkung von SCl_2 auf schwefligs. Kali bildet sich gerade auf trithions. Kali und Chlorkalium :



$$SCl_2 + 2\,KSO_3K = S(SO_3K)_2 + 2\,KCl,$$

wonach es Spring für wahrscheinlich hält, dafs die Trithionsäure die Constitution :



H-O-O-O-S-S-S-O-O-O-H

besitzt. Wird bei der Reaction zu viel SCl_2 zugesetzt, so entweicht unter Erhitzung schweflige Säure und es scheidet sich Schwefel ab. Fügt man zu unterschwefligs. Baryt, der mit wenig Wasser zu einem Teig angerührt ist, in kleinen Mengen S_2Cl_2, so scheidet sich zunächst Schwefel aus; bringt man die Masse sofort auf ein Filter und läfst die durchlaufende Flüssigkeit direct in verdünnte Schwefelsäure eintropfen und eliminirt die freie Schwefelsäure durch die gerade hinreichende Menge Barythydrat, so resultirt nach dem Filtriren eine klare Flüssigkeit, welche alle Reactionen der *Pentathionsäure* zeigt. Diese Bildungsweise führt für die Pentathionsäure zu der Formel :



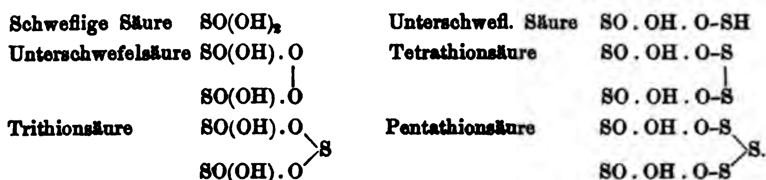
H-O-O-O-S-S-S-S-S-O-O-O-H.

Spring führt noch an, dafs die für die Trithionsäure charakteristische Reaction — Ausscheiden von Schwefelkupfer beim Kochen mit Kupfersulfat — bei Gegenwart von schwefliger Säure nicht eintritt. Vermischt man eine concentrirte Lösung von Kaliumtrithionat und Kaliumsulfit mit Kupfersulfat und erhitzt, so wird die Flüssigkeit farblos und scheidet beim Erkalten ein in feinen weifsen seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz aus, von der Zusammensetzung $(Cu_2)S_3O_6, K_2S_3O_6 + H_2O$.

A. Michaelis (1) hat Betrachtungen über die Constitution der Polythionsäuren mitgetheilt. Indem Er die schweflige Säure

(1) Ann. Chem. Pharm. **170**, 31.

als $SO(OH)_2$, die unterschweflige Säure als S(OH).O.S(OH) oder auch (was Er für wahrscheinlicher hält) als SO(OH)-O-SH auffafst, gelangt Er zu folgenden Constitutionsformeln :

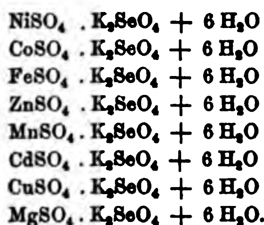


Schweflige Säure	$SO(OH)_2$	Unterschwefl. Säure	SO . OH . O-SH
Unterschwefelsäure	SO(OH) . O | SO(OH) . O	Tetrathionsäure	SO . OH . O-S | SO . OH . O-S
Trithionsäure	SO(OH) . O >S SO(OH) . O	Pentathionsäure	SO . OH . O-S >S. SO . OH . O-S

v. Gerichten (1) hat eine Untersuchung über *Selensäure* und *selens. Salze* mitgetheilt. Zur Darstellung von Selensäure aus schwefelhaltigem Selen verfährt derselbe, sich an eine von Mitscherlich empfohlene Methode anschliefsend, folgendermafsen. Das Selen wird mittelst Salpetersäure oxydirt, Kali zugesetzt, Chlor eingeleitet bis Zinnchlorür in einer kleinen Probe der Flüssigkeit keine rothe Fällung mehr erzeugt, dann die Selensäure als Barytsalz ausgefällt und letzteres durch kohlens. Kali in geringem Ueberschufs in der Kälte zersetzt. Mitgefällter schwefels. Baryt bleibt dabei unzersetzt. Diese Trennung ist freilich nicht ganz genau quantitativ, jedoch für diesen Zweck ausreichend. Etwas gelösten selens. Baryt kann man durch geringe Concentration des Filtrats wiedergewinnen. Aus der Selensäure wurde dann das Bleisalz dargestellt und diefs mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Ein Versuch zur Darstellung von *Selensäureanhydrid* wurde in der Art ausgeführt, dafs in einem Glasrohr zuerst trockenes Selen durch trockenen Sauerstoff zu seleniger Säure oxydirt und diese dann mit Sauerstoff über glühenden Platinschwamm geleitet wurde. Es gelang auf diese Weise in einem Fall, in einer vorgeschobenen Vorlage einen dem Schwefelsäureanhydrid ähnlichen weifsen Anflug zu erhalten, der in Wasser unter Zischen sich löste. In Lösung war dann neben seleniger Säure auch Selensäure. Bei einem zweiten Versuch wurde jedoch auf diese Weise nur selenige Säure er-

(1) Ann. Chem. Pharm. **168**, 214; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 162; Inaugural-Dissertation, Erlangen (Verlag von Ed. Besold).

halten. — Von gemischten Salzen der Schwefelsäure und Selensäure wurden dargestellt: I. *Alaune* (1). *Schwefelselens. Thonerdekali* $SeO_3K_2O + (SO_3)_3Al_2O_3 + 24H_2O$. Wurde durch Mischung der Lösungen von schwefels. Thonerde und selens. Kali in klaren wasserhellen Octaëdern erhalten. Nimmt man saure schwefels. Thonerde, so scheint eine Umsetzung von Schwefelsäure nach der Selensäure des Kalis stattzufinden, indem man einen Alaun erhält, in welchem die Selensäure des Kalis theilweise durch Schwefelsäure ersetzt ist. *Schwefelselens. Chromoxydkali* wurde in dem schwefels. Chromalaun ganz gleichen Octaëdern erhalten. Ebenso *schwefelselens. Eisenoxyd-* und *Manganoxydkali. Selenschwefels. Thonerdekali* $SO_3K_2O, (SeO_3)_3Al_2O_3 + 24H_2O$ wurde in wasserhellen Octaëdern durch Mischen der Lösungen von selens. Thonerde mit schwefels. Kali erhalten. In derselben Weise ist dargestellt der *selenschwefelsaure Chromalaun* und *Eisenalaun*. II. *Doppelsalze* der allgemeinen Formel $m_2RO_4 . MRO_4 + 6H_2O$. Diese Verbindungen wurden durch Mischen der concentrirten Lösungen eines schwefels. Metallsalzes mit selens. Kali erhalten. Sie krystallisiren gut und sind mit den entsprechenden rein selen- und rein schwefels. Doppelsalzen isomorph. Es wurden dargestellt:



$NiSO_4 . K_2SeO_4 + 6H_2O$
$CoSO_4 . K_2SeO_4 + 6H_2O$
$FeSO_4 . K_2SeO_4 + 6H_2O$
$ZnSO_4 . K_2SeO_4 + 6H_2O$
$MnSO_4 . K_2SeO_4 + 6H_2O$
$CdSO_4 . K_2SeO_4 + 6H_2O$
$CuSO_4 . K_2SeO_4 + 6H_2O$
$MgSO_4 . K_2SeO_4 + 6H_2O$.

Es wurden auch alle diesen Salzen entsprechenden *selenschwefels.* Salze der allgemeinen Formel $MSeO_4 + m_2SO_4 +$

(1) Gerichten bringt diese Verbindung unter die allgemeine Formel $\left.\begin{matrix} SO_2 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \\ SeO_2 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \end{matrix}\right. \begin{matrix} \} R \\ \} r \end{matrix} + 12H_2O$. Es ist das aber nicht richtig. Solche Salze hätten die empirische Formel $[(SO_3)_2SeO_3]Al_2O_3 + SeO_4K_2$. Aehnliches gilt für die selenschwefelsauren Salze. *A. M.*

$6\,H_2O$ dargestellt. Das *Kupfersalz* $SeO_4Cu . SO_4K_2 + 6\,H_2O$ krystallisirt in schönen, wohl ausgebildeten, lichtblauen monoklinischen Combinationen oft tafelförmig, meist aber mehr säulenförmig, mit starker Verlängerung des basischen Pinakoïds. Alle dargestellten Salze sind isomer mit den selens. Doppelsalzen.

Auch O. Petersson (1) hat über *selens. Salze* gearbeitet. Untersucht sind die *Aluminiumalaune* von K, Na, NH_4 und die *Chromalaune* von K und NH_4. Die Kalium- und Ammoniumsalze krystallisiren sehr leicht, der Natriumaluminiumalaun wegen seiner Löslichkeit schwieriger; Natriumchromalaun konnte nicht erhalten werden und die Versuche Eisenalaune darzustellen blieben sämmtlich ohne Erfolg. Bei *Darstellung des Selens* aus Schwefelsäureschlamm zeigte sich die von Böttger (2) angegebene Methode (durch Ausziehen mit Natriumsulfit) hier wenigstens ganz unbrauchbar. Statt selenschwefliger Säure entstand nur Schwefelsäure in Lösung und Selenblei im Ungelösten, die Methode mit Cyankalium wurde dagegen mit Vortheil angewandt.

F. Stolba (3) hat gefunden, dafs eine alkalische Lösung von *Tellursäure* (es wurde eine heifse Lösung von tellurs. Ammoniak in gelöstem freiem oder kohlens. Alkali angewandt) durch Traubenzucker bei Siedehitze vollständig reducirt wird. Er wendet dieses Verhalten zur Darstellung eines chemisch reinen *Tellur*metalls aus Tellurerzen an. Das scharf getrocknete Tellur wird im Glaskolben in einem Bade von Eisenfeilspänen unter Zusatz von etwas trockenem Kalisalpeter erhitzt, um die Vereinigung zu einer compakten Masse zu bewirken. Auch die *selenige Säure* wird, entgegen der früheren Angabe (4) Stolba's, in alkoholischer Lösung durch Traubenzucker reducirt. Bei Anwendung ätzender Alkalien bleibt das *Selen* zunächst in diesem gelöst, bei Anwendung von kohlens. Alkali scheidet es sich zum gröfsten Theil und zwar sehr rasch ab.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1466 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1865, 143. — (3) Ber. der königl. böhm. Ges. der Wissensch., 7. Nov. 1873. — (4) Jahresber. f. 1870, 247.

Rieckher (1) bespricht die verschiedenen *Methoden zur Chlorentwickelung*, ohne irgend etwas Neues mitzutheilen.

F. Stolba (2) leitet zur *Befreiung des Chlors von Salzsäure* das Gas durch eine ziemlich concentrirte Kupfervitriollösung, in welche man Bimssteinstücke hineingebracht hat. Diese Methode ist übrigens nicht neu.

Lamy (3) hat Untersuchungen über die beim *Deacon'schen Chlorbereitungsprocefs angewandten Substanzen* angestellt. Er kommt zu dem Resultat, dafs alle Verbindungen des Kupfers, Eisens, Mangans, Chroms, ferner Porcellan, Bimsstein, Kieselsäure, Glas (welche wohl alle Spuren der vorhingenannten Elemente enthalten) beim Ueberleiten von Salzsäure und Luft bei hoher Temperatur eine Oxydation der Salzsäure zu Wasser und Chlor bewirken, wobei jedoch die Menge des freien Chlors von den von Deacon angegebenen Bedingungen abhängig ist. Bei Kupfer ist geeignetste Temperatur 440°, bei Verbindungen des Mangans, Eisens, Chroms müssen höhere Temperaturen angewandt werden. Bimsstein, Glas, Porcellan u. s. w. geben desto weniger Chlor, je reiner sie sind. So giebt roher Bimsstein bei 440° 15 Proc., bei Rothglühhitze 30 Proc. Chlor, gereinigter Bimsstein dagegen viel weniger.

De Lalande und Prudhomme (4) glauben, dafs die *Zersetzung der Salzsäure* beim Ueberleiten derselben mit Luft über erhitzte Gemenge von Chloralkalien mit Borsäure, Kieselsäure u. s. w. nicht von Verunreinigungen derselben mit Eisenoxydsalzen abhängig sei, wie diefs Lamy anzunehmen scheint. Nach Ihnen werden durch den Sauerstoff der Luft die Chloralkalien unter Entwickelung von Chlor bei Rothglühhitze in Oxyde übergeführt, diese setzen sich mit der Salzsäure wieder zu Chlormetallen um u. s. w., so dafs continuirliche Chlorentwickelung erfolgt. Auch nach den Versuchen von de Lalande und Prudhomme geben jedoch diese Substanzen eine desto gröfsere

(1) N. Jahrb. Pharm. **40**, 309. — (2) Ber. der königl. böhm. Ges. der Wissensch., 7. Nov. 1873. — (3) Bull. soc. chim. [2] **20**, 2. — (4) Bull. soc. chim. [2] **20**, 74.

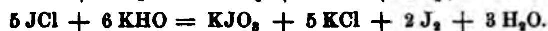
Menge von Chlor, je mehr Eisenoxyd oder andere Metalloxyde sie enthalten.

E n g e l (1) schlägt zur Entfernung etwaiger *arseniger Säure* aus *Salzsäure* unterphosphorigs. Kali vor. Man bringt zu je 1 l Salzsäure 4 bis 5 g dieses Salzes, in wenig Wasser gelöst, läfst 24 Stunden zum Absetzen des reducirten Arsens stehen und destillirt dann die klar abgegossene Säure. Der an unterphosphorigs. Kali noch sehr reiche Rückstand kann zur Reinigung einer neuen Portion Säure dienen. Auch ein etwaiger Chlorgehalt der Salzsäure wird so entfernt.

J. B. H a n n a y (2) hat das *Einfach-Chlorjod* untersucht. Er stellte es auf die gewöhnliche Weise durch Einwirkung von Chlor auf Jod bis zum Zerfliefsen des letzteren und Rectification des Productes über Jod dar, oder durch Erhitzen eines Gemisches von chlors. Kali mit Jod. Es erstarrt erst nach einiger Zeit, selbst wenn es bis auf —6° abgekühlt wird. Der Schmelzp. ist 24·7, der Siedep. 100·5 bis 101·5°, das spec. Gew. bei 16° 3·222, es nimmt mit Erhöhung der Temperatur geradlinig ab. Die Dampfdichte bei 120° ergab sich zu 80·29, bei 512° zu 83·2, die berechnete ist 81·2. Mit Wasser und mit Kalihydrat zersetzt sich das Chlorjod nach den Gleichungen :



$$5\,JCl + 3\,H_2O = HJO_3 + 5\,HCl + 2\,J_2;$$



$$5\,JCl + 6\,KHO = KJO_3 + 5\,KCl + 2\,J_2 + 3\,H_2O.$$

Mit KJ destillirt bildet sich Jod und Chlorkalium :



$$KJ + JCl = KCl + J_2.$$

In Bezug auf die Einwirkung des Chlorjods auf eine Reihe anderer Körper sei auf die Abhandlung verwiesen. Das früher von K ä m m e r e r (3) beschriebene Tetrachlorjod konnte nicht erhalten werden.

L. P h i p s o n (4) theilt mit, dafs Er in *Brom*, wie es zu pharmaceutischen Zwecken verwandt wird, eine beträchtliche Menge *Cyan* gefunden habe.

(1) Compt. rend. **76**, 1139. — (2) Chem. Soc. J. [2] **11**, 815. — (3) Jahresber. f. 1861, 139. — (4) Chem. News **28**, 51.

J. Thomsen (1) zieht aus Seiner (2) Untersuchung der Neutralisationswärme der *Ueberjodsäure* zunächst den Schlufs, dafs von den 5 Wasserstoffatomen des gewöhnlich angenommenen Moleküls nur 2 als normal basische zu betrachten seien und die rationelle Formel demnach $JO_4H_3 . O_2H_2$ wäre. Derselbe sucht aber durch weitere Betrachtungen zu erweisen, dafs das Molekül der Ueberjodsäure durch die Formel $H_4J_2O_9 . 3H_2O$ auszudrücken und die Säure vierbasisch und zehnatomig sei. — A. Basarow (3) stimmt dieser Annahme nicht bei, sieht dagegen in der Definition : die Ueberjodsäure ist vierbasisch und zehnatomig, den Weg zum richtigen Verständnifs dieser Frage. Die Ueberjodsäure ist nach Basarow eine Verbindung des siebenatomigen Jods mit einem Atom Sauerstoff und fünf Gruppen Hydroxyl, ihre Molekularformel ist H_5JO_6, ihre Structurformel $(HO)_5JO$. Von den fünf Hydroxylgruppen sind nur zwei Säurehydroxyle, die anderen drei haben die Eigenschaft von Alkoholhydroxylen. Die Ueberjodsäure ist also fünfatomig, zweibasisch.

Stenhouse (4) hatte angegeben, dafs beim Mischen organischer faulender Substanzen mit Kohle ein Theil des *Stickstoffs* durch die Wirkung der Kohle zu *salpetriger* oder *Salpetersäure* oxydirt werde. Nach C. C. Stanford (5) ist diefs nicht der Fall, sondern die Kohle wirkt nur als austrocknendes Mittel.

A. Wanklyn (6) hat untersucht, wie viel *Ammoniak* bei der Destillation einer verdünnten wässerigen Lösung desselben in den zuerst übergehenden Theilen enthalten ist. Er fand :

NH_3 im 1 Wasser vor der Destillation in mg	NH_3 in den ersten 50 cbcm des Destillats
1000·00	480·00
1·00	0·50
0·50	0·235
0·20	0·095.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 6. — (2) Dieser Ber. S. 100. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 92. — (4) Wie Stanford angiebt in einem Vortrag in der Royal Institution, 2. März 1855. — (5) Chem. Soc. J. [2] **11**, 14. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 543.

P. Truchot (1) hat in verschiedenen Höhen *den Ammoniakgehalt der Luft* bestimmt. Seine Resultate sind :

Stationen	Datum	Zustand der Atmosphäre	Temperatur	Barometerstand in mm	Untersuchtes Luftvolum in l	NH_3gehalt in 1 cbm Luft bei 0° und 760 mm in mg
Clermont-Ferrand	22. Aug. 1873	bedeckt	22°	728	4320	1·23
	23. „ „	leichter Regen	22	728	1730	2·06
	25. „ „	Sonnenschein	27	725	5100	0·93
	26. „ „	„	26	728	6600	1·40
Gipfel des Puy de Dome	27. „ „	„	21	638	3618	3·18
Clermont-Ferrand	28. „ „	„	22	728	4334	1·12
Gipfel des Pic du Sancy	29. „ „	Nebel und Gewölk	6	578	2063	5·55
	6. Oct. „	Sonnenschein	11·5	608	2400	5·27
Clermont-Ferrand	8. „ „	Nebel und leichter Regen	11	726	1736	2·43
	9. „ „	schön, ein wenig bedeckt	10	727	2837	1·33
	14. „ „	Nebel	11	726	3172	2·79

F. Jolyet und T. Blanche (2) haben gefunden, daſs im *Stickoxydulgas* Samen nicht zu keimen und gekeimte Samen sich nicht zu entwickeln vermögen. Vögel starben darin nach 30 Secunden, Kaninchen, Hunde nach drei bis vier Minuten. Die durch Einathmen des Gases hervorgebrachte Anästhesie rührt davon her, daſs dem Blut Sauerstoff entzogen wird, ist also vielmehr Asphyxie (!).

R. Günsberg (3) theilt Betrachtungen über die *Constitution der Nitrite, der salpetrigen Säure und der Untersalpetersäure* mit. Er hält es für wahrscheinlicher, daſs die Nitrite $\left.\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\right\}$, als daſs sie NO-OK zusammengesetzt sind und betrachtet das sogenannte Salpetrigsäureanhydrid als $\left.\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}\right\}$. NO_2 ist dann

(1) Compt. rend. 77, 1159. — (2) Compt. rend. 77, 59. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 68, 498.

in seiner Wirkung analog Cl, Br, J und es sind dann folgende Vorgänge parallel :



$$2\,KOH + Cl_2 = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix}K\\Cl\end{matrix} + H_2O;$$

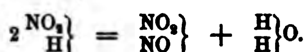


$$2\,KOH + 2\,NO_2 = \left.\begin{matrix}K\\NO_2\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix}K\\NO_2\end{matrix} + H_2O.$$

Die Entstehung von Salpetrigsäureanhydrid aus Untersalpetersäure und Wasser erfolgt nach den Gleichungen :

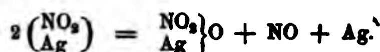


$$\left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\};$$



$$2\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Die Untersalpetersäure selbst hat dann die Constitution $\left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\}$. Die Bildung von Nitroverbindungen aus Silbernitrit und Alkoholjodiden spricht für die angenommene Constitution der Nitrite, dunkel aber bleibt die Constitution der bei der angeführten Reaction sich gleichfalls bildenden salpetrigs. Aether. Günsberg fügt noch hinzu, dafs nach Seinen Beobachtungen Silbernitrit beim behutsamen Erhitzen anfangs reines Stickoxydgas entwickelt, während Silbernitrat unter gleichzeitiger theilweiser Abscheidung von metallischem Silber sich bildet; erst beim stärkeren Erhitzen entsteht unter Zersetzung des Nitrats Untersalpetersäure :



$$2\begin{pmatrix}NO_2\\Ag\end{pmatrix} = \left.\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\}O + NO + Ag.$$

E. Divers (1) und F. M. Raoult (2) haben beide gleichzeitig die *Einwirkung von Ammoniak auf salpeters. Ammoniak* studirt und sind zu etwa gleichen Resultaten gelangt. Gasförmiges Ammoniak wird von salpetersaurem Ammoniak (bei allen Temperaturen zwischen —15 und +25°) lebhaft absorbirt, unter Verflüssigung des Salzes. Die Zusammensetzung der erhaltenen farblosen Flüssigkeit ist abhängig von der Tempe-

(1) Chem. News 27, 37; Lond. R. Soc. Proc. 21, 109; Compt. rend. 77, 788. — (2) Compt. rend. 76, 1261; Pharm. J. Trans. [3] 3, 1012.

ratur, über 25° erwärmt wird sie unter Ammoniakentwickelung fest. 100 g Ammoniumnitrat absorbiren bei 760 mm Druck bei:

Temperatur	absorbirtes NH_3	Aggregatzustand
— 10°	42·50	flüssig
0	35·00	„
+ 12	33·00	„
18	31·50	„
28	23·25	„
29	20·90	fest
30·5	17·50	„
40·5	6·00	„
79	0·50	„

Bei — 10° entspricht die Flüssigkeit der Formel $NH_4NO_3 + 2NH_3$. Sie gefriert in einer Kältemischung von Kochsalz und Eis nicht. Spec. Gew. = 1·05. Beim Erwärmen verliert sie leicht Ammoniak und die durch Erwärmen auf 28·5° erhaltene feste Verbindung hat die Zusammensetzung $NH_4NO_3 + NH_3$. Vermittelst der flüssigen Verbindung ist es leicht, auf bekannte Weise gröfsere Mengen von flüssigem Ammoniak darzustellen, man erhält etwa $^1/_3$ des Volums an flüssigem Gase und es hinterbleibt $NH_4NO_3 + NH_3$. Divers hat aufserdem noch das Verhalten verschiedener Substanzen gegen die flüssige Verbindung untersucht. *Phosphor-* und *Chromsäure* wirken nicht mit so grofser Energie ein, als man denken sollte, verbinden sich aber mit dem Ammoniak. *Jod* löst sich wie in flüssigem Ammoniak, *Brom* entwickelt Stickgas, *Bleisalze* (einschliefslich Sulfat, Chlorid, Jodid und Oxyd) und *Platinchlorid* sind löslich unter Bildung von Ammoniakverbindungen, *Calomel* wird zu metallischem Quecksilber reducirt. *Jodmethyl* wird zersetzt, *Buttersäureäther* und *Chloroform* wenig gelöst. *Aether* mischt sich nicht damit, bewirkt aber das Zerfallen in Ammoniak und Ammoniumnitrat. Durch *Elektrolyse* wird die Verbindung zerlegt, indem Wasserstoff und Ammoniak am negativen, Stickstoff und salpeters. Ammonium am positiven Pol auftreten.

L. Carius (1) hat Seine Untersuchungen über die *Zer-*

(1) Ann. Chem. Pharm. [illegible], 278.

setzung der Salpetersäure in der Wärme, welche schon im Jahresbericht f. 1871, 239 besprochen, jetzt ausführlich veröffentlicht.

W. Flight (1) berichtet über die Versuche von W. Douglas Hermann und N. Story Maskelyne betreffs der Darstellung und Form von *Phosphorkrystallen*. Ein Stück Phosphor wurde in eine Röhre neben deren Ende gelegt, die Luft durch Sprengel's Pumpe aus ihr entfernt und dieselbe dann zugeschmolzen und im Dunklen aufbewahrt. Nach einigen Stunden, zuweilen gleich nach dem Zuschmelzen, zeigen sich eine Reihe glänzender Punkte, die innerhalb zweier oder dreier Tage zu deutlichen Krystallen anwachsen. In einem Monat bis sechs Wochen erreichen diese einen Durchmesser von 3 bis 5 mm. Sie sind farblos, durchsichtig, diamantglänzend und stark lichtbrechend. Am Licht werden sie gelb und undurchsichtig. Sie zeigen die Flächen des Würfels, Octaëders, Dodekaëders, Tetrakishexaëders, Triakisoctaëders und Icositetraëders.

C. Rammelsberg (2) tritt der Angabe von A. W. Hofmann (3), daſs der aus Jodphosphonium entwickelte *Phosphorwasserstoff* nicht selbstentzündlich sei, entgegen und erinnert an eine diesbezügliche Beobachtung H. Rose's (4).

A. W. Hofmann (5) macht Mittheilungen über die *Darstellung von Jodphosphonium* und über den hierbei stattfindenden Vorgang. 10 g Phosphor wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst, 17·5 g Jod zugesetzt und der nach der Entfernung des Schwefelkohlenstoffs bleibende Rückstand in kleinen Portionen mit 5 g Wasser behandelt. Daraus wurde erhalten :

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1415. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 88. — (3) Jahresber. f. 1871, 244. — (4) Ich kann die Angabe Rammelsberg's aus eigener Erfahrung bestätigen. *A. M.* — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 286; Monit. scientif. [3] **3**, 978.

Phosphor amorph	4·133
„ in phosphoriger Säure	0·131
„ in Phosphorsäure	2·689
„ im Jodphosphonium	3·000
	9·953.

Jod im amorphen Phosphor	0·127
„ im Jodphosphonium	12·289
„ im Jodwasserstoff	4·999
	17·415.

Wasser im Rückstand als phosphorige und Phosphorsäure	1·728
„ dem Wasserstoffe im Jodphosphonium	3·483
„ dem Wasserstoffe im Jodwasserstoff entsprechend	0·354
	5·565.

Sieht man von der in sehr geringer Menge gebildeten phosphorigen Säure ab, so entsprechen diese Zahlen der Gleichung :



$$13\,P + 9\,J + 21\,H_2O = 3\,H_4P_2O_7 + 7\,PH_4J + 2\,HJ,$$

welche verlangt : P = 5·86, J = 16·69 und H_2O = 5·70. Es empfehlen sich daher zur Darstellung 100 Th. P, 170 Th. J und 60 Th. H_2O. Man erhält dann in sehr gut geleiteten Operationen 93 Proc. des angewandten Jods an Jodphosphonium. Man arbeitet am vortheilhaftesten im Grofsen. 400 g Phosphor, 680 g trockenes Jod und 240 g Wasser sind Gewichte, welche sich zur Darstellung im Laboratorium empfehlen. Zur Bearbeitung dieser Quantitäten mufs man eine Retorte von 1 l Capacität anwenden. Von Wichtigkeit ist es, im Anfang nur gelinde zu erwärmen und das Wasser aus dem Tropftrichter nur recht langsam einfliefsen zu lassen.

A. W. Cronander (1) hat verschiedene *Verbindungen von Phosphorsuperchlorid mit anderen Chloriden* untersucht und zwar besonders mit denen des Arsens, Wolframs, Molybdäns, Urans,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1466 (Corresp.).

Chroms und Eisens. Die Angaben Weber's (1) über die Antimonverbindung $SbCl_5 + PCl_5$ werden bestätigt. Die Versuche zur Darstellung der entsprechenden Arsenverbindungen liefsen es wenigstens aufser Zweifel, dafs $AsCl_3$ bei Gegenwart von PCl_5 Chlor aufnimmt und theilweise in Superchlorid übergeht. Die entstehenden Verbindungen $AsCl_3 + PCl_5$ und $AsCl_5 + PCl_5$ sind sehr unbeständig. Wolframsuperchlorid mit PCl_5 erhitzt giebt unter Verlust von Chlor eine grünlich-schwarze Masse, der Formel $WCl_4 + PCl_5$ einigermafsen entsprechend; Molybdänoxychlorid MoO_2Cl_2 giebt ebenfalls eine ähnliche Chlorverbindung $MoCl_4 + 2 PCl_5$ oder bei stärkerer Hitze $MoCl_4 + PCl_5$. Wird Uranoxyd mit PCl_5 in geschlossenen Röhren stark erhitzt, so entsteht eine gelbe Masse von der Zusammensetzung $Ur_2PCl_{10}(Ur_2Cl_6 + PCl_5 ?)$. Wasser giebt eine grüne Fällung von Oxydulphosphat. Chromacichlorid und PCl_5 gab eine blauviolette Chlorverbindung, vielleicht $Cr_2Cl_6 + 2 PCl_5$. Die gut charakterisirte, von Weber dargestellte Eisenchloridverbindung, $Fe_2Cl_6 + 2 PCl_5$, bildet sich neben PCl_3 auch bei Anwendung von Eisenchlorür. Mit den Chloriden der Alkalimetalle liefs sich PCl_5 nicht vereinigen.

A. Gautier (2) hat eine Reihe neuer *Phosphoroxyde* beschrieben, in welchen nach Seiner Ansicht der Phosphor vielleicht in der rothen Modification enthalten ist. Erhitzt man in einem zugeschmolzenen Glasrohr krystallisirte phosphorige Säure mit dem 5 bis 6 fachen Gewicht Phosphorchlorür auf 170°, so bildet sich amorpher Phosphor, Salzsäure und Pyrophosphorsäure :



$$3 PCl_3 + 7 PH_3O_3 = 4 P + 3 P_2H_4O_7 + 9 HCl.$$

Erhitzt man jedoch nur auf 79°, so bildet sich eine lebhaft gelbe Verbindung P_4HO :



$$11 PCl_3 + 27 PH_3O_3 = 4 P_4HO + 11 P_2H_4O_7 + 33 HCl.$$

Erhöht man die Temperatur über 80°, so wird der Körper mehr orangefarben und bei 100°, entsteht amorpher Phosphor :



$$3 P_4HO + PCl_3 + 3 PH_3O_3 = 3 PO_4H_3 + 3 HCl + 13 P.$$

(1) Jahresber. f. 1865, 229. — (2) Compt. rend. 76, 49 und 173.

Die Verbindung P_4HO ist amorph, trocken an der Luft unveränderlich, feucht allmählich sich oxydirend und in beinahe allen Substanzen unlöslich. Durch Erhitzen auf 240 bis 250° im Kohlensäurestrom verändert sie sich nicht, bei 265° entwickelt sich Phosphorwasserstoff und bei 350 bis 360° destillirt reichlich gewöhnlicher Phosphor. An der Luft erhitzt entzündet sich der Körper bei 260° und verbrennt unter gelinder Explosion allmählich. Mit Kupferoxyd gemengt verbrennt er beim Erhitzen ohne Explosion. Verdünnte Säuren greifen ihn nicht an, gewöhnliche Salpetersäure oxydirt ihn unter Lichterscheinung, concentrirte Schwefelsäure entwickelt erst bei 200° schweflige Säure. Von Wasser wird er bei 170° leicht zersetzt, gemäfs der Gleichung:



$$2\,P_4OH + 11\,H_2O = 5\,PH_3O_2 + PH_3O_3 + 2\,PH_3.$$

Auch sehr verdünnte Lösungen der Alkalien wirken auf den Körper ein. Es entwickelt sich Phosphorwasserstoff und freier Wasserstoff unter Bildung von phosphors. und unterphosphorigs. Salz und einem braunen amorphen Körper, welcher jedoch allmählich wieder verschwindet. Dann ist die Zersetzung ausgedrückt durch die Gleichung:



$$P_4HO + 11\,H_2O = PH_3O_2 + 2\,PH_3O_5 + PH_3 + 11\,H\ (?).$$

Ammoniak vereinigt sich leicht damit zu einem braunen, sehr unbeständigen Körper. Die von Le Verrier beschriebene Verbindung P_4O ist vielleicht mit P_4OH identisch. Der Gehalt an Wasserstoff wurde übrigens durch mehrere Versuche festgestellt. Ein anderes Phosphoroxyd hat Gautier durch Einwirkung von PJ_2 auf Wasser erhalten. Setzt man zu Zweifach-Jodphosphor allmählich Wasser, so erhält man eine klare Lösung:



$$2\,PJ_2 + 5\,H_2O = 4\,HJ + PH_3O_3 + PH_3O_2.$$

Setzt man dagegen auf einmal viel Jodphosphor zu warmem oder kaltem Wasser, so bildet sich ein gelber amorpher oder krystallinischer Niederschlag. Wenn man kleine Portionen Zweifach-Jodphosphor zu Wasser von 80 bis 90° setzt, so erhält man eine gelbe Lösung, welche bald reichlich gelbe Flocken absetzt. Diese mit heifsem Wasser gewaschen und im leeren Raum getrocknet hatten zwei Analysen zufolge die Zusammen-

setzung $P_5H_3O = P_4HO + PH_2$. Die Bildung wird durch die Gleichung ausgedrückt :



$$12\,PJ_2 + 24\,H_2O = P_5H_3O + 3\,PH_3O_3 + 3\,PH_3O_4 + PH_3O_2 + 24\,HJ.$$

Ein Theil dieser Verbindung wird durch Wasser gleich zersetzt:



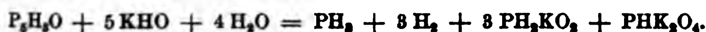
$$P_5H_3O + 6\,H_2O = PH_3O_3 + 2\,PH_3O_2 + 2\,PH_3.$$

Die Verbindung P_5H_3O ist amorph, oder doch nur spurenweis krystallinisch, sie ist rein gelb, geruch- und geschmacklos und in allen Lösungsmitteln unlöslich. Feucht oxydirt sie sich allmählich an der Luft, trocken selbst bei 100° nur sehr langsam. Von Salpetersäure, besonders erwärmter, wird sie mitunter unter gefährlicher Explosion oxydirt, mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sie in der Wärme schweflige Säure. Mit Kupferoxyd verbrennt sie ohne Geräusch. In einem Kohlensäurestrom erhitzt entwickelt sich bei 135° Phosphorwasserstoff; diese Entwickelung steigert sich bei höherer Temperatur, hört bei 275° auf und erst bei 350° beginnt gewöhnlicher Phosphor abzudestilliren. Der durch Erhitzen auf 275° entstandene Körper hatte die Zusammensetzung $P_{13}H_3O_3$ und es ist



$$3\,P_5H_3O = 2\,PH_3 + P_{13}H_3O_3.$$

Gautier läfst es unentschieden, ob letzterer Körper eine chemische Verbindung oder ein Gemenge von 3 Mol. P_4HO mit einem Atom Phosphor ist, hält aber das erstere für wahrscheinlich. Nicht oxydirende Säuren sind auf P_5H_3O wirkungslos, verdünnte Alkalien bewirken Zersetzung gemäfs der Gleichung:



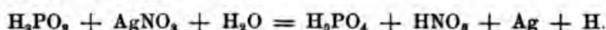
$$P_5H_3O + 5\,KHO + 4\,H_2O = PH_3 + 3\,H_2 + 3\,PH_2KO_2 + PHK_2O_4.$$

Gasförmiges Ammoniak vereinigt sich leicht mit der Verbindung zu einem braunen, sehr unbeständigen Körper.

C. Rammelsberg (1) hat die schon früher (2) besprochene Untersuchung der *unterphosphorigsauren* Salze jetzt ausführlich mitgetheilt. In einer weiteren Abhandlung berichtet Er (3) über *die Einwirkung von phosphoriger und unterphos-*

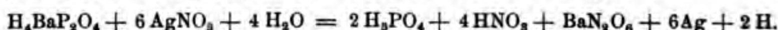
(1) Chem. Soc. J. [2] **11**, 1. — (2) Jahresber. f. 1872, 208. — (3) Chem. Soc. J. [2] **11**, 13.

phoriger Säure und ihrer Salze auf andere Salze. Phosphorige Säure wirkt auf einen Ueberfluſs von salpetersaurem Silber nach der Gleichung :



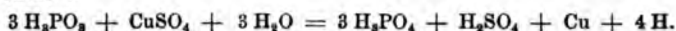
$$H_3PO_3 + AgNO_3 + H_2O = H_3PO_4 + HNO_3 + Ag + H.$$

Die Reduction von salpetersaurem Silber durch *unterphosphorigsaures Baryum* verläuft nach der Gleichung :



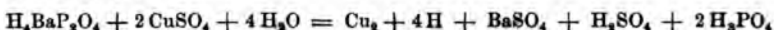
$$H_4BaP_2O_4 + 6\,AgNO_3 + 4\,H_2O = 2\,H_3PO_4 + 4\,HNO_3 + BaN_2O_6 + 6\,Ag + 2\,H.$$

Ein Ueberschuſs von *phosphoriger Säure* entfärbt Kupfersalzlösung unter Bildung von Oxydulsalz. Ist das Kupfersalz vorwaltend, so wird beim Kochen metallisches Kupfer abgeschieden :



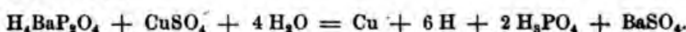
$$3\,H_3PO_3 + CuSO_4 + 3\,H_2O = 3\,H_3PO_4 + H_2SO_4 + Cu + 4\,H.$$

Phosphorigsaures Baryum wirkt nicht auf Kupfersalze, auch nicht beim Kochen. Durch unterphosphorige Säure bildet sich aus Kupfersalzlösungen, wie Wurtz und H. Rose angeben Kupferwasserstoff. *Unterphosphorigsaures Baryum* giebt beim Kochen mit Kupfersulfat metallisches Kupfer und freien Wasserstoff :



$$H_4BaP_2O_4 + 2\,CuSO_4 + 4\,H_2O = Cu_2 + 4\,H + BaSO_4 + H_2SO_4 + 2\,H_3PO_4$$

Beim Zusatz von freier Schwefelsäure geht die Reduction unter 100° vor sich und es scheidet sich nur halb so viel Kupfer wie vorhin aus :



$$H_4BaP_2O_4 + CuSO_4 + 4\,H_2O = Cu + 6\,H + 2\,H_3PO_4 + BaSO_4.$$

A. Geuther (1) hat eine ausführliche Untersuchung über die *Einwirkung der Phosphorchloride auf die Säuren des Phosphors* mitgetheilt. *Phosphoroxychlorid* wirkt auf *gewöhnliche Phosphorsäure* in der Kälte nicht ein, in der Wärme dagegen bildet sich unter Salzsäureentwicklung Metaphosphorsäure :



$$2\,PO_4H_3 + POCl_3 = 3\,PO_3H + 3\,ClH.$$

Bei Anwendung von weniger Oxychlorid bildet sich Pyrophosphorsäure :

(1) J. pr. Chem. [2] 8, 359; Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 7, 380.

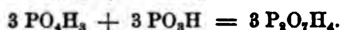


$$5\,PO_4H_3 + POCl_3 = 3\,P_2O_7H_4 + 3\,ClH.$$

Da sich diese Gleichungen aus den zwei Gleichungen:

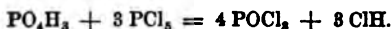


$$2\,PO_4H_3 + POCl_3 = 3\,PO_3H + 3\,ClH;$$



$$3\,PO_4H_3 + 3\,PO_3H = 3\,P_2O_7H_4.$$

zusammensetzen lassen, so wurden gleiche Moleküle gewöhnliche Phosphorsäure und Metaphosphorsäure zusammengebracht und im Wasserbade erwärmt; es bildete sich dann in der That Pyrophosphorsäure. *Phosphorsuperchlorid* wirkt auf *gewöhnliche Phosphorsäure* bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung:



$$PO_4H_3 + 3\,PCl_5 = 4\,POCl_3 + 3\,ClH.$$

Ist dabei überschüssige Phosphorsäure vorhanden, so bildet sich erst beim Erwärmen im Wasserbade Metaphosphorsäure. *Phosphorchlorür* wirkt beim Erwärmen im Wasserbade auf PO_4H_3 nach der Gleichung:



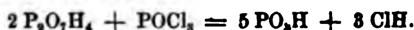
$$3\,PO_4H_3 + PCl_3 = 3\,PO_3H + P(OH)_3 + 3\,ClH.$$

Durch Einwirkung von $P(OH)_3$ auf PCl_3 bildet sich dabei gelber Phosphor und PO_4H_3, welch letztere dann mit PO_3H Pyrophosphorsäure bildet. *Metaphosphorsäure* und *Phosphorsuperchlorid* wirken beim Erwärmen im Wasserbade nach der Gleichung:



$$PO_3H + 2\,PCl_5 = 3\,POCl_3 + ClH.$$

Läßt man nur halb so viel Superchlorid einwirken, so wird ein Chlorid der Metaphosphorsäure nicht gebildet. Von $POCl_3$ und von PCl_3 wird Metaphosphorsäure bei der Siedetemperatur der Chloride nicht verändert. Auf *Pyrophosphorsäure* wirkt $POCl_3$ beim Erwärmen im Wasserbade nur sehr langsam und unvollständig nach der Gleichung ein:



$$2\,P_2O_7H_4 + POCl_3 = 5\,PO_3H + 3\,ClH.$$

Phosphorpentachlorid und *Pyrophosphorsäure* setzen sich je nach der Menge des Chlorids beim Erwärmen nach den Gleichungen um:



$$P_2O_7H_4 + 5\,PCl_5 = 7\,POCl_3 + 4\,ClH;$$



$$P_2O_7H_4 + PCl_5 = 2\,PO_3H + POCl_3 + 2\,ClH.$$

Pyrophosphorsäurechlorid entsteht in keinem Fall. *Phosphorchlorür* und *Pyrophosphorsäure* setzen sich beim Erwärmen durch directe Flamme nach der Gleichung um:



$$3\,P_2O_7H_4 + PCl_3 = 6\,PO_3H + P(OH)_3 + 3\,ClH,$$

indem sich durch Einwirkung von PCl_3 auf $P(OH)_3$ gleichzeitig rother Phosphor abscheidet. Auf *phosphorige Säure* wirkt das *Phosphoroxychlorid* gemäſs der Gleichung:



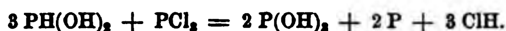
$$3\,POCl_3 + 2\,P(OH)_3 = 3\,PO_3H + 2\,PCl_3 + 3\,ClH$$

ein. Daraus, daſs sich aus der phosphorigen Säure so leicht Phosphorchlorür wieder rückwärts bildet, schlieſst Geuther, daſs die phosphorige Säure in der That $P(OH)_3$ constituirt sei. *Phosphorige Säure* und *Phosphorpentachlorid* geben ebenfalls Phosphorchlorür:



$$P(OH)_3 + 3\,PCl_5 = PCl_3 + 3\,POCl_3 + 3\,ClH.$$

Auf *unterphosphorige Säure* wirkt *Phosphorchlorür* sehr lebhaft ein:



$$3\,PH(OH)_2 + PCl_3 = 2\,P(OH)_3 + 2\,P + 3\,ClH.$$

Gleichzeitig bildet sich etwas gewöhnliche Phosphorsäure, durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf gebildete phosphorige Säure. Nach dieser Umsetzung verhält sich also die unterphosphorige Säure wie ein Gemisch von Phosphorwasserstoff und phosphoriger Säure:

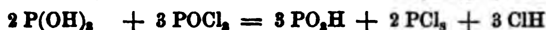


$$3\,PH(OH)_2 = PH_3 + 2\,P(OH)_3.$$

Die Einwirkung von *Phosphoroxychlorid* auf *unterphosphorige Säure* wird durch die Gleichungen ausgedrückt:



$$6\,PH(OH)_2 + 3\,POCl_3 = 3\,PO_3H + 2\,P(OH)_3 + 4\,P + 9\,ClH$$



$$2\,P(OH)_3 \quad + 3\,POCl_3 = 3\,PO_3H + 2\,PCl_3 + 3\,ClH$$



$$2\,[3\,PH(OH)_2 + 3\,POCl_3 = 3\,PO_3H + PCl_3 + 2\,P + 6\,ClH].$$

Ganz analog ist die Einwirkung von *Phosphorpentachlorid*:



$$PH(OH)_2 + 3\,PCl_5 = 2\,POCl_3 + 2\,PCl_3 + 3\,ClH.$$

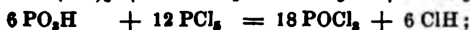
Diese Gleichung ist das Resultat von folgenden vieren, wie durch den Versuch bewiesen wurde:



$$3\,PH(OH)_2 + 6\,PCl_5 = 6\,POCl_3 + PCl_3 + 2\,P + 9\,ClH;$$



$$6\,PH(OH)_2 + 6\,POCl_3 = 6\,PO_3H + 2\,PCl_3 + 4\,P + 12\,ClH;$$



$$6\,PO_3H \quad + 12\,PCl_5 = 18\,POCl_3 + 6\,ClH;$$

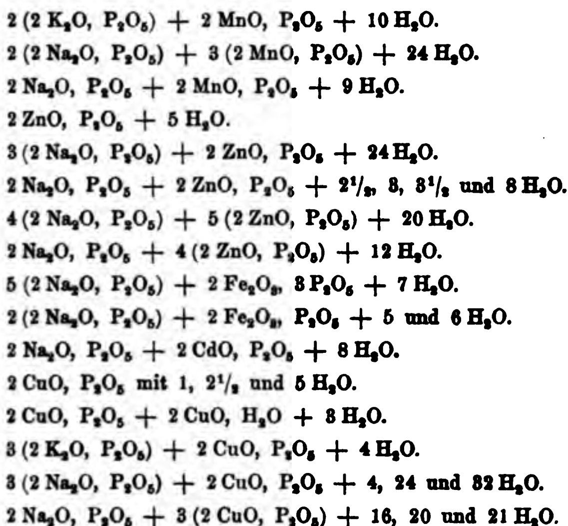


$$6\,P + 9\,PCl_5 = 15\,PCl_3.$$

Nach Analysen von B. Prescott (1) ist die amerikanische *glasige Phosphorsäure* des Handels fast frei von Silicaten, enthält aber 0·230 bis 0·308 g metaphosphorsaures Natron in 1 g der Säure.

Lechatelier (2) macht auf den *Phosphorsäuregehalt der Steinkohlenasche*, welcher etwa 0·75 bis 1·5 Proc. beträgt, aufmerksam.

C. N. Pahl (3) berichtet über *pyrophosphorsaure Salze*, insbesondere über Doppelsalze dieser Säure. Die gewöhnliche Darstellungsweise, wenn auch in verschiedener Weise variirt wurde, war das Auflösen des schweren Metallsalzes in einer Lösung des Alkalisalzes. Es sind folgende Verbindungen sehr wechselnder Zusammensetzung beschrieben :


$2\,(2\,K_2O,\ P_2O_5) + 2\,MnO,\ P_2O_5 + 10\,H_2O$.
$2\,(2\,Na_2O,\ P_2O_5) + 3\,(2\,MnO,\ P_2O_5) + 24\,H_2O$.
$2\,Na_2O,\ P_2O_5 + 2\,MnO,\ P_2O_5 + 9\,H_2O$.
$2\,ZnO,\ P_2O_5 + 5\,H_2O$.
$3\,(2\,Na_2O,\ P_2O_5) + 2\,ZnO,\ P_2O_5 + 24\,H_2O$.
$2\,Na_2O,\ P_2O_5 + 2\,ZnO,\ P_2O_5 + 2^1/_2,\ 3,\ 3^1/_2$ und $8\,H_2O$.
$4\,(2\,Na_2O,\ P_2O_5) + 5\,(2\,ZnO,\ P_2O_5) + 20\,H_2O$.
$2\,Na_2O,\ P_2O_5 + 4\,(2\,ZnO,\ P_2O_5) + 12\,H_2O$.
$5\,(2\,Na_2O,\ P_2O_5) + 2\,Fe_2O_3,\ 3\,P_2O_5 + 7\,H_2O$.
$2\,(2\,Na_2O,\ P_2O_5) + 2\,Fe_2O_3,\ P_2O_5 + 5$ und $6\,H_2O$.
$2\,Na_2O,\ P_2O_5 + 2\,CdO,\ P_2O_5 + 8\,H_2O$.
$2\,CuO,\ P_2O_5$ mit 1, $2^1/_2$ und $5\,H_2O$.
$2\,CuO,\ P_2O_5 + 2\,CuO,\ H_2O + 8\,H_2O$.
$3\,(2\,K_2O,\ P_2O_5) + 2\,CuO,\ P_2O_5 + 4\,H_2O$.
$3\,(2\,Na_2O,\ P_2O_5) + 2\,CuO,\ P_2O_5 + 4,\ 24$ und $32\,H_2O$.
$2\,Na_2O,\ P_2O_5 + 3\,(2\,CuO,\ P_2O_5) + 16,\ 20$ und $21\,H_2O$.

W. Ramsay (4) theilt mit, daſs R. W. Emerson Macivor durch Einwirkung der Lösungen von Phosphor und von Antimonbromür in Schwefelkohlenstoff auf einander *Phosphorantimon*

(1) Am. Pharm. Ass. Proc. 1872, 259. — (2) Dingl. pol. J. **208**, 64. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1465 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1362.

PSb, als rothes, in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff unlösliches Pulver erhalten habe.

Jac. V. Janowsky (1) berichtet über *Arsenwasserstoff* und daraus erhaltenes *Phosphorarsen.* Der Arsenwasserstoff wird zweckmäfsig aus Arsennatrium — erhalten durch Erhitzen von Natrium in aus arsenhaltigem Zink entwickelten Wasserstoffgase — durch Zersetzung mit Wasser oder sehr verdünnten Säuren dargestellt. Mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure in Berührung zerfällt Arsenwasserstoff bekanntlich. Die braunen Flocken, die sich hierbei abscheiden, sind nicht fester Arsenwasserstoff, sondern metallisches Arsen; zugleich bildet sich eine geringe Menge schwefliger Säure. Mit Arsentrichlorid bildet Arsenwasserstoff sogleich Arsen und Salzsäure :



$$AsCl_3 + AsH_3 = 2 As + 3 HCl.$$

Es erhellt daraus, warum das Arsen schwer von Salzsäuregas und kaum von wässeriger Salzsäure angegriffen wird. Ganz ähnlich wie Arsenchlorür verhält sich Phosphorchlorür gegen Arsenwasserstoff: es bildet sich Phosphorarsen und Salzsäure :



$$PCl_3 + AsH_3 = PAs + 3 HCl.$$

Das Arsenwasserstoffgas mufs vollkommen trocken angewandt und Erwärmung vermieden werden. Das Phosphorarsen bildet frisch gefällt ein hell rothbraunes, getrocknet ein dunkleres, glanzloses Pulver, welches von Wasser leicht angegriffen wird, ohne seine Farbe merklich zu ändern. In Alkohol, Aether, Chloroform nicht, in Schwefelkohlenstoff wenig löslich. Schwefelsäure und Salzsäure sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, beim Erwärmen scheint sich etwas zu lösen, concentrirte Salpetersäure oxydirt unter Flammenerscheinung, verdünnte Säure weniger heftig zu Arsensäure und Phosphorsäure. Kalilauge, Ammoniak, Barytlösung bewirken schon in der Kälte, leichter beim Erhitzen Zersetzung unter Bildung von Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, phosphoriger arseniger

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 216.

Säure und metallischem Arsen. An der Luft erhitzt verbrennt das Phosphorarsen zu arseniger Säure und Phosphorsäure; bei Abschlufs der Luft oder im Kohlensäurestrome sublimirt zuerst Phosphor, dann Arsen. Das Phosphorarsen bildet sich auch beim Einleiten von Phosphorwasserstoff zu Arsenchlorid, jedoch eignet sich diese Methode nicht so gut zur Darstellung eines reinen Präparats. Ein Phosphorarsen, welches früher Landgrebe (1) durch Erhitzen von gleichen Theilen Arsen und Phosphor erhalten haben wollte, erklärt Janowsky für ein Gemenge. — Wenn man das frisch gefällte, noch unter der Mutterflüssigkeit befindliche Phosphorarsen mit Wasser behandelt, die ausgeschiedenen Flocken abfiltrirt und auswäscht, so erhält man eine eigenthümliche Verbindung von der constanten Zusammensetzung $P_2As_3O_2$. Säuren mit Ausnahme von Salpetersäure wirken nicht merklich auf den Körper ein. Alkalien zersetzen ihn, sowie das Phosphorarsen, nur wird hier schon in der Kälte viel metallisches Arsen ausgeschieden. Beim Erhitzen über 100° C. zersetzt er sich langsam, rasch bei 250°.

In Bezug auf den *festen Arsenwasserstoff* bemerkt Janowsky, dafs die Rückstände, die bei der Auflösung von Arsenmetallen in Säuren erhalten werden, nicht wie gewöhnlich angenommen wird aus festem Arsenwasserstoff, sondern aus metallischem Arsen bestehen. Nur die Kalium- und Natriumverbindungen hinterlassen beim Zersetzen mit Wasser einen braunen sammtartigen Rückstand von festem Arsenwasserstoff AsH.

Engel (2) hat ebenfalls gefunden, dafs man nach den Angaben von Wiederhold (3) (Einwirkung von Salzsäure auf eine Legirung von 1 Th. Arsen und 5 Th. Zink) *nur metallisches Arsen* in fein vertheiltem Zustande und keinen festen Arsenwasserstoff erhält. Auch die durch Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf arsenige Säure erhaltene braune Substanz ist solches metallisches Arsen.

(1) Schweigger's Journ. **60**, 184. — (2) Compt. rend. **77**, 1545. — (3) Jahresber. f. 1863, 231.

A. Vogel (1) macht darauf aufmerksam, dafs verschiedene Sorten *grüner Briefcouverts* stark *arsenhaltig* sind.

K. Bernhart (2) hat darauf hin eine *quantitative Bestimmung des Arsens* vorgenommen und gefunden, dafs ein Briefcouvert 0,077 g, also ein Dutzend 0·924 g arseniger Säure enthält.

H. Fleck (3) hat durch Versuche nachgewiesen, dafs die Luft von Zimmern, in welchen sich mit Schweinfurter Grün gefärbte Tapeten befinden, *Arsenwasserstoff* enthält. Der Arsenwasserstoff entsteht vorwaltend unter Mitwirkung der Zimmerfeuchtigkeit und organischer Materien, hauptsächlich aber durch die organischen Bindemittel.

A. Geuther (4) hat in der Absicht, ein *Pyroarsensäurechlorid* darzustellen, Untersalpetersäure auf Arsenchlorür einwirken lassen; es bildeten sich aber nur Arsensäureanhydrid und Stickstoffoxychloride :



$$4\,AsCl_3 + 5\,N_2O_4 = 2\,As_2O_5 + 8\,NOCl + 2\,NOCl_2.$$

L. A. Buchner (5) hat neue Versuche über die *Löslichkeit der beiden Modificationen der arsenigen Säure in Wasser* angestellt. Seine Resultate sind : 1 Theil krystallisirter Säure löst sich in ungefähr 355 Th. Wasser von 15° bei eintägiger Berührung. 1 Theil amorpher Säure braucht bei gleicher Behandlung nahezu 108 Theile Wasser zur Lösung. 1 Theil krystallisirter Säure ist gelöst in ungefähr 46 Th. Wasser, wenn die Lösung in der Siedehitze bereitet und dann 24 Stunden lang einer Temperatur von 15° überlassen wurde. 1 Theil der amorphen Säure bleibt, auf dieselbe Weise behandelt, in nahezu 30 Theilen Wasser gelöst.

Silvestro Zinno (6) will durch Einwirkung von Jod auf arsenige Säure eine *Jodarsensäure* $As_2O_3J_4$ erhalten haben. In eine kochende Auflösung von arseniger Säure wurde nach

(1) N. Rep. Pharm. **22**, 166. — (2) N. Rep. Pharm. **22**, 398. — (3) Dingl. pol. J. **207**, 146. — (4) J. pr. Chem. [2] **8**, 854; Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. **7**, 375. — (5) N. Rep. Pharm. **22**, 265. — (6) N. Rep. Pharm. **22**, 385.

und nach so viel in Wasser zertheiltes Jod eingetragen, als sich darin aufzulösen vermochte und bis die Lösung eine bleibende Färbung angenommen hatte, worauf die Flüssigkeit durch Holzkohle filtrirt und im Wasserbade so weit eingedampft wurde, bis sie anfing sich ein wenig zu färben und ihre Durchsichtigkeit zu verlieren. Nach einigen Tagen schied sich dann an einem kühlen Ort Jodarsensäure in äufserst kleinen glänzenden Krystallen ab. Sie ist in Wasser leichter löslich als die glasartige arsenige Säure, auch in Weingeist ist sie löslich, unlöslich aber in Aether und Benzol. Luft und Licht wirken zersetzend darauf ein und trocken erwärmt spaltet sie sich theilweise in Jod und arsenige Säure. Ihre Auflösung wird bei fortgesetztem Kochen ebenfalls theilweise zersetzt und in Arsensäure und Jodwasserstoffsäure verwandelt. Die unzersetzte wässerige Auflösung zeigt die Reactionen eines löslichen Jodürs. Wenn man in eine heifse unvollständige Lösung der Jodarsensäure eine Lösung von Jodkalium giefst, so bildet sich *jodarsensaures Jodkalium* $As_2O_3J_4$, 2 KJ in äufserst feinen silberartig glänzenden schönen Schuppen. Das *jodarsensaure Ammoniak*, durch Neutralisation von Jodarsensäure mit kohlensaurem Ammoniak dargestellt, bildet eine farblose, krystallinische, aus sehr kleinen Prismen bestehende Masse.

A. Gelis (1) hat eine ausführliche Abhandlung über die *Verbindungen des Schwefels mit Arsen* veröffentlicht. Schmilzt man in einer Glasretorte Schwefel mit überschüssigem Arsen zusammen (1 Gwth. S und 5 Gwth. As, etwa gleiche Aequivalente), so geht die Vereinigung unter Wärme- und Lichterscheinung fast sogleich vor sich. Beim Destilliren geht dann eine schwarze Flüssigkeit über, die bald zu einer rothen klaren Masse erstarrt und es bleibt ungefähr die Hälfte des angewandten Arsens in der Retorte. Das Destillat besteht aus As_2S_2. Diese Verbindung hat mit dem deutschen Operment keine Aehnlichkeit,

(1) J. pr. Chem. [2] **8**, 89; Ann. chim. phys. [4] **30**, 114; Compt. rend. **76**, 1205.

sie ist eine durchsichtige, blaſsrothe, äuſserlich der Koralle ähnliche Masse. Ihre Textur ist krystallinisch; man kann sie durch Schmelzen und theilweises Erstarren krystallisirt erhalten, wie Schwefel und Wismuth. Sie ist in verdünntem Ammoniakwasser durchaus unlöslich; sehr concentrirtes macht ihre Farbe matter und scheint sie zu verändern. Die caustischen Alkalien greifen sie augenblicklich an und verwandeln sie in eine braune Masse, welche nach Gelis mit der weniger geschwefelten Arsenverbindung von Berzelius ($As_{12}S$) identisch ist. Wenn man Arsen mit einem Ueberschuſs von Schwefel zusammenschmilzt (10 g As und etwa 50 bis 80 g S), so erhält man, wie schon Berzelius angegeben, eine durchscheinende dünne Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer homogenen elastischen Masse erstarrt. Nach einiger Zeit verliert sie jedoch ihre Elasticität und giebt dann ein schön citronengelb gefärbtes Pulver. Gelis bezeichnet diese Masse als *arsenicirten Schwefel*. Beide Modificationen desselben liefern mit wässerigem Ammoniak eine gelbe Lösung von As_2S_5 und einen flockigen blaſsgelben Niederschlag von reinem (in CS_2 löslichem) Schwefel. Das Fünffach-Schwefelarsen läſst sich durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure leicht abscheiden. Bei der Destillation giebt der arsenicirte Schwefel zuerst reinen Schwefel, dann arsenhaltigen Schwefel und es hinterbleibt ein glasiger Rückstand von Fünffach-Schwefelarsen, wenn man in dem Augenblicke die Destillation unterbricht, wo der überdestillirende Schwefel sich merklich färbt. Destillirt man aber das Pentasulfid weiter, so erhält man zuerst eine undurchsichtige hellgelbe Masse von der Farbe des Schwefels, aber trüber, dann eine durchscheinende, dem Bernstein ähnliche und zuletzt eine glasige Masse, deren Farbe zwischen hyacinthgelb und rubinroth variirt und 3 bis 5 Aeq. Schwefel auf das Aeq. Arsen enthält. Die durchscheinende Masse ergab bei der Analyse ein Aequivalentverhältniſs von 1 Arsen auf 10·51 Schwefel. Ebenso verhält sich aus Schwefelarsen-Schwefelnatrium dargestelltes Pentasulfid. Es ergab sich, daſs dieses durch wiederholte Destillation vollständig in Schwefel und Dreifach-Schwefelarsen gespalten werden kann :



$$As_2S_5 = As_2S_3 + S_2.$$

Schwefelkohlenstoff entzieht dem arsenicirten Schwefel viel freien Schwefel. Bei der pulverisirbaren Modification hinterblieb bei wiederholtem Behandeln mit dem fünffachen Gewicht Schwefelkohlenstoff ein Rückstand, welcher das Aequivalentverhältnifs von 1 Arsen auf 9·27 Schwefel ergab.

Bei der Untersuchung von *künstlichem Realgar* kommt Gelis zu dem Resultat, dafs dasselbe aus einem Gemenge von Zweifach- (1 Aeq.) und Dreifach-Schwefelarsen (2 Aeq.) und einer sehr geringen Menge (bis zu 10 Proc.) von Fünffach-Schwefelarsen besteht. Das *unächte Auripigment* oder gelbe Operment besteht nach Gelis aus einem Gemenge von arseniger Säure und Zweifach-Schwefelarsen und zwar enthält es von letzterem je nach der Färbung 5 bis 20 Proc.

C. S. Ward (1) macht darauf aufmerksam, dafs *Schwefelarsen* nicht so schwer, wie man nach den Angaben von Fresenius denken sollte, von Wasser angegriffen wird. Wenn man nach der Fällung des Sulfids den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure entfernen will, so darf die Temperatur der Flüssigkeit nicht 35° (2) übersteigen. Ward giebt für die Gröfse der Zersetzung auf diese Weise bei verschiedenen Temperaturen folgende Zahlen :

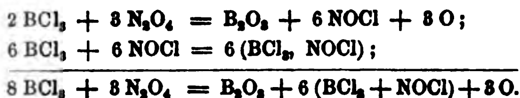
Temperatur	Zersetztes As_2S_3 in Proc.	Zeit, während welcher CO_2 eingeleitet werden mufste
20°	0	5 1/2 Stunden
25	0	5 „
30	0	4 3/4 „
35	die erste Spur	4 1/2 „
40	0·32 0·25	4 1/2 „
45	2·09 2·46	4 „
58	5·42 6·01	3 3/4 „

(1) Am. Chemist (1873) 4, 10. — (2) Im Original ist angegeben 45°, nach der mitgetheilten Tabelle kann aber nur 35° gemeint sein.

Temperatur	Zersetztes As_2S_3 in Proc.	Zeit, während welcher CO_2 eingeleitet werden mußte
65°	8·47 8·35	3¾ Stunden
75	11·98 11·83	3½ "
87	17·49 17·09	3¼ "
94	21·66 21·36	3 "
100	23·49 24·67	2½ "

Die Gegenwart der Kohlensäure begünstigt die Zersetzung nicht, im Gegentheil ist die Zersetzung bei Abwesenheit derselben, also durch heifses Wasser allein, um 5 bis 8 Proc. gröfser.

Durch *Einwirkung von Untersalpetersäure auf Borchlorid* bildet sich, nach A. Geuther (1), Borsäureanhydrid und eine Verbindung BCl_3, NOCl. Letztere Substanz bildet scheinbar rhombische Octaëder und Prismen, welche sich mit Wasser unter Zischen in Borsäure, Chlor und Salpetersäure zersetzen. Sie schmelzen bei 23 bis 24° zu zwei Flüssigkeiten, einer dicken zähen gelbrothen unteren und einer geringeren leichten goldgelben oberen. Bei langsamer Abkühlung vereinigen sich diese Schichten wieder bei 20° zu den ursprünglichen Krystallen, bei raschem Abkühlen erstarrt nur die untere, während die obere flüssig bleibt und erst nach längerer Zeit wieder vollständig verschwindet. Die obere Schicht besteht offenbar aus Borchlorid, während die untere von geschmolzener Verbindung, der das Nitrosylchlorid beigemischt ist, gebildet wird. Die Einwirkung von Untersalpetersäure auf Borchlorid geht offenbar nach den Gleichungen vor sich :



$$2\,BCl_3 + 3\,N_2O_4 = B_2O_3 + 6\,NOCl + 3\,O;$$
$$6\,BCl_3 + 6\,NOCl = 6\,(BCl_3, NOCl);$$
$$8\,BCl_3 + 3\,N_2O_4 = B_2O_3 + 6\,(BCl_3 + NOCl) + 3\,O.$$

(1) J. pr. Chem. [2] 8, 854; Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 7, 375.

A. Ditte (1) ist es gelungen, auf trockenem Wege einige *krystallisirte Borate* darzustellen, während man auf diesem Wege sonst nur glasartige amorphe Massen erhielt. Er schmilzt in einem Platintiegel ein Gemenge von gleichen Aequivalenten alkalischer Chlorüre und führt in diese die amorphen Borate oder die Elemente aus denen sie entstehen ein. Indem Er dabei den Boden des Tiegels stärker als den oberen Theil erhitzt, löst sich ein Theil des Borats in der schmelzenden Masse am Boden des Tiegels auf und krystallisirt in den oberen Theilen, besonders am Rande des Tiegels, wo sich eine Art Wulst bildet. Durch Auslaugen mit Wasser ließen sich diese Krystalle dann leicht isoliren. Es wurden so erhalten: *Borsaures Calcium* $Ca(BO_2)_2$. Farblose, durchsichtige, vierseitige Prismen. Man kann auch Krystalle mit geringerem oder stärkerem Gehalte an Borsäure erhalten. *Borsaures Strontium* $Sr(BO_2)_2$ und basische und saure Salze. *Borsaures Baryum* $Ba_2B_6O_{11}$ und BaB_4O_7. Die Darstellung des neutralen Salzes gelang nicht. *Borsaures Magnesium* $Mg(BO_2)_2$ und $Mg_3B_4O_9$. Doppelsalze dieser Verbindungen entsprechen den Formeln: $(Ca_3B_4O_9 + Mg_3B_4O_9)$ und $(Sr_3B_4O_9 + Mg_3B_4O_9)$.

E. H. v. Baumhauer (2) hat eine Untersuchung über den *Diamant* mitgetheilt. Die Bestimmung des spec. Gewichtes mehrerer Diamanten ergab:

	Lufttemperatur	Temp. d. Wassers	Dichte	Corrigirte Dichte
Brillant, fast farblos, vom Kap	8·0	8·0	3·5217	3·51812
Brillant, schwach gelb, vom Kap	8·8	8·0	3·5242	3·52068
Roher Diamant, gelblich, vom Kap	6·8	5·2	3·5205	3·51727
Roher Diamant, kleiner, vollständig rein, vom Kap	9·0	6·8	3·5197	3·51631
Roher Diamant, mit einem kleinen schwarzen Flecken im Innern, vom Kap	5·5	4·9	3·5225	3·51984
Roher Diamant, mit großem Flecken und Spalten, vom Kap	9·0	7·5	3·5065	3·50807
Roher Diamant, klar, aus zwei Krystallen gebildet, vom Kap	8·0	7·0	3·5178	3·51436

(1) Compt. rend. 77, 783 u. 892. — (2) Arch. néerland. 8, 1.

	Lufttemperatur	Temp. d. Wassers	Dichte	Corrigirte Dichte
Bord, sphäroïdal, grau, durchscheinend, aber nicht durchsichtig	9·0	7·5	3·5100	3·50383
Bord, sphäroïdal, weifs, vom Kap	14·0	12·0	3·5080	3·50329
Bord, kleiner, vom Kap	14·0	12·5	3·5030	3·49806
Grauer Carbonado von Brasilien	13·0	10·0	3·2041	3·20053
Grauschwarzer Carbonado von Brasilien	13·0	10·8	3·2969	3·29287
Schwarzer Carbonado von Brasilien	13·0	11·1	3·1552	3·15135
Sphäroïdaler Carbonado von Brasilien	13·0	11·5	3·3493	3·34497
Sphäroïdaler Carbonado von Brasilien	13·0	12·0	3·2080	3·20378
Graue Masse, halb durchscheinend, bestimmt krystallinisch	14·0	11·5	3·5111	3·50652
Weifse Masse, halb durchscheinend, ein wenig krystallinisch	13·0	11·7	3·5068	3·50215.

Das corrigirte spec. Gewicht bezieht sich auf Wasser von 4° und auf den leeren Raum. Das Mittel des spec. Gew. der fünf ersten Steine ergiebt sich zu 3·51835 bei 4°. Die Mittelzahl Schrötter's (1) 3·51432 hält Baumhauer für zu niedrig. — Beim Erhitzen von Diamanten im Platintiegel bis zur Weifsgluth im Wasserstoffstrome zeigten dieselben nie eine Gewichtsabnahme oder eine Einbufse an Glanz oder an Durchsichsigkeit. Ein hellgrüner Diamant nahm durch das Glühen eine gelbliche, ein dunkelgrüner Diamant eine violette Farbe an, ohne dafs eine Gewichtsveränderung zu bemerken war. Braune Diamanten wurden durch das Glühen mehr oder weniger grau und waren immer bedeutend heller; unter der Loupe zeigten sie sich vollkommen klar, mit kleinen schwarzen Flecken durchsäet. Die gelben Diamanten, wie sie meistens am Cap vorkommen, zeigten keine Farbenveränderung, ebenso graue Diamanten. Beim unvollständigen Verbrennen des Diamants im Sauerstoffgas konnte Baumhauer nie eine Schwärzung des Diamants oder ein Zerspringen desselben beobachten, so dafs Ihm ein Ueberführen desselben in Koks oder Graphit zweifelhaft erscheint. Beim Verbrennen bildet sich um den Diamanten eine blauviolette Flamme, ähnlich der mit welcher Kohlenoxydgas ver-

(1) Jahresber. f. 1871, 256.

brennt. — In einem Strom von Wasserdampf der Weifsglühhitze ausgesetzt verändert der Diamant sich durchaus nicht, in einem Strom von Kohlensäure nimmt er aber an Gewicht ab und wird matt. Letztere Thatsache ist schon früher von Jacquelain (1) beobachtet.

C. Rammelsberg (2) hat gefunden, dafs die reineren *Graphitarten* öfter einen Glühverlust zeigen, der im Vergleich zu den erdigen Stoffen sehr bedeutend ist. Er fand z. B.

	Glühverlust	Erdige Stoffe
Ticonderoga (N. Y.)	3·85	
Ceylon (II)	2·56	1·28
Borrowdale	3·8 bis 5·08	7·0
Oberer Jenisei (Alibert)	2·53	4·5
Tunguska (Sidorow)	1·77 bis 2·38	6·53.

Den drei letztgenannten ist allerdings kohlensaurer Kalk beigemengt, den beiden ersten jedoch nicht. Nach dem Schmelzen mit Aetznatron, Digeriren mit Säure, Auswaschen und Trocknen ergab sich ein Verbrennungsrückstand von :

Ticonderoga	0·24 Proc.
Ob. Jenisei	0·60 „
Arendal	0·64 „

Einige Graphite verbrennen auf schmelzendem Salpeter, andere werden gar nicht davon angegriffen. Die spec. Gew. verschiedener Arten von Graphit ergaben sich zu :

Mit Salpeter verbrennend :	Vol.-Gew.
Ceylon (I)	2·257
Borrowdale	2·286
Ob. Jenisei	2·275
Upernivik (Grönland)	2·298
Arendal	2·321
Nicht verbrennend :	
Ticonderoga	2·17
Ceylon (II)	2·246
Hochofengraphit	2·30.

(1) Ann. chim. phys. [3] 20, 468. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 187.

Diese Abhandlung hat Joh. Stingl (1) veranlaſst, eine vorläufige Mittheilung Seiner Untersuchungen über denselben Gegenstand zu veröffentlichen. Um *völlig reinen Graphit* zu erhalten ist es nöthig, die Graphitarten sehr fein zerkleinert wiederholt mit schmelzendem Alkali, Königswasser und Fluſssäure zu behandeln. Ceylongraphit ergab nach einmaliger Reinigung noch 0·42 Proc. unverbrennlichen Rückstand, nach zweimaligem 0·12 Proc. Böhmischer und steirischer Raffinade-Graphit, die nach dem Zerreiben ein sehr zartes Pulver darstellen, auf die angegebene Art gereinigt ergaben unwägbare Spuren von unverbrennlichen weiſsen Flocken. *Graphitsäure*, nach den Methoden von Brodie (2) und von Gottschalk (3) aus gereinigtem steirischem Graphite dargestellt, zeigt unter dem Mikroscop keine Krystallblättchen, sondern stellt ein schön gelbes amorphes Pulver dar. Die Graphitsäuren aus Ceylongraphit, aus dem sogenannten Flintze des Passauer Graphits und aus dem bei der Oxydation der Soda-Rohlauge mittelst Luft sich abscheidenden Graphit erscheinen unter dem Mikroskope aus Krystallblättchen bestehend. Die Graphitsäuren aus böhmischem und steierischem Graphit hinterlassen ferner beim Erhitzen eine schwarze Masse, welche ein bedeutendes Abfärbungsvermögen und groſse Deckkraft besitzt, während der Zersetzungsrückstand, herrührend aus den Graphitsäuren mit blätteriger Structur, nicht abfärbt und gar keine Deckkraft besitzt. Der Graphit aus Soda-Rohlauge (Aussiger Sodafabrik) ergab C = 79·70 Proc., Asche = 21·04 Proc. Die Asche bildete ein zinnoberrothes Pulver und enthielt in 21 Theilen 11·27 Th. Eisenoxyd und 10·05 Th. Kieselsäure. Dieser Gehalt an Eisenoxyd deutet darauf hin, daſs der Graphit nicht dadurch entsteht, daſs die Cyannatriumverbindungen der Rohlauge durch den Sauerstoff der Luft in Natriumhydroxyd, Stickstoff und Graphit zerlegt werden, wie allgemein angenommen wird, sondern daſs die Graphitbildung

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 391; Chem. News **27**, 264; Dingl. pol. J. **208**, 225. — (2) Jahresber. f. 1859, 68. — (3) Jahresber. f. 1865, 404.

in diesem Falle das Product eines secundären Processes ist, indem das Cyannatrium und Ferrocyannatrium zunächst durch den Sauerstoff der Luft in Kohlenoxyd, Stickstoff und Natriumhydroxyd — neben Eisenverbindungen — zerlegt werden. Gleichzeitig wird das als Doppelverbindung gelöste Schwefeleisen oxydirt. Das Kohlenoxyd kann nun auf das Eisenoxyduloxyd in der Art wirken, daſs Kohlenstoff in Form von Graphit abgeschieden und das Eisenoxydul in Oxyd übergeführt wird. Hierfür spricht auch, daſs früher als die Rohlauge mittelst Salpeter oxydirt wurde keine Graphitbildung beobachtet wurde.

F. H. Williams (1) hat Untersuchungen über die Producte der *Einwirkung des Wasserstoffs in statu nascendi auf Kohlenstoff* begonnen. Guſseisen wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die entwickelten Gasarten zunächst durch ein mit Eis und Kochsalz umgebenes Rohr und darauf in Brom geleitet. Die flüssigen Producte fangen um 9·5° zu kochen an, aber der Siedepunkt steigt allmählich auf 155°. Sie besitzen einen knoblauchartigen Geruch, werden braun am Lichte und enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor. Die erhaltenen Bromverbindungen siedeten zwischen 120 und 179°, bei 179° wurde Bromwasserstoffsäure entwickelt.

F. Stolba (2) findet es zweckmäſsig, zur *Erzeugung eines sehr lange anhaltenden Stromes von Kohlensäure* sich der Gährung einer Rohrzuckerlösung zu bedienen. Der Zucker wird in 4 Theilen Wasser gelöst und mit der genügenden Menge Hefe versetzt (5 volumina dicker Hefe per mille.).

P. Truchot (3) hat neue Analysen zur Bestimmung des *Kohlensäuregehalts der Luft* angestellt. Er lieſs die Luft durch titrirtes Barytwasser hindurchstreichen, und titrirte dann, nachdem der kohlensaure Baryt sich abgesetzt hatte, wieder zurück. Die Beobachtungen wurden in Clermont-Ferrand fast täglich während der Monate Juli und August angestellt, theils auf der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 834. — (2) Ber. der königl. böhm. Ges. d. Wissensch., 7. Nov. 1873. — (3) Compt. rend. **77**, 675; Dingl. pol. J. **210**, 285.

hohen Terrasse eines Hauses dicht am Eintritt der Limagne, theils auf dem Lande, einige Kilometer von der Stadt entfernt. Es folgen die Mittel der Resultate, die unter diesen Umständen erhalten wurden. Die Zahlen drücken die Volume in 1000 Theilen Luft aus :

auf der Terrasse		am Tage		3·53
		des Nachts		4·03
auf dem Lande	ohne Vegetation	am Tage		3·14
		des Nachts		3·78
	mit Vegetation	am Tage	in der Sonne	3·54
			bedeckt	4·15
		des Nachts		6·49.

Setschenow (1) hat Untersuchungen über die *Absorption der Kohlensäure durch Salzlösungen* angestellt. Es wurden die drei Sulfate : Alaun ($24 H_2O$), $MgSO_4 + 7 H_2O$ und $ZnSO_4 + 7 H_2O$ angewandt. Er leitet aus Seinen Versuchen folgendes einfache Gesetz ab : Die Lösungen dieser Salze sind in absorptiometrischer Hinsicht äquivalent, wenn sie gleiche Procente Krystallwasser enthalten. Dieses Gesetz wurde durch Versuche an Lösungen verschiedener Concentration bestätigt, ferner an Lösungen, die gleiche Procente dieser Salze enthielten und zwar 10 Proc. Danach mufs also die Magnesiasalzlösung am meisten die Absorption der Kohlensäure beschränken, dann das Zinksulfat und schliefslich der Alaun. Man kann dieses Gesetz auch formuliren : Bei Salzen von gleicher Structur und gleichem Krystallwassergehalt sind die chemischen Aequivalente zu gleicher Zeit die absorptiometrischen.

Th. Hübener (2) fand beim Behandeln von Gölitzer Braunkohle mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure und dann mit Ammoniak und Alkohol im Rückstand eine Menge kleiner *Quarzkrystalle*, welche sich durch Glühen des Rückstandes und Behandeln mit Salzsäure leicht reinigen liefsen. Aus 1 kg der betreffenden Kohle wurden etwa 3 g der Krystalle erhalten. Hübener glaubt, dafs in die Kohle hineinfiltrirte Lösung kieselsaurer Salze durch gebildete Humussäure zersetzt sei und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1461 (Corresp.). — (2) Pogg. Ann. 150, 643.

sich hierbei die Kieselsäure krystallisirt ausgeschieden habe. Directe Versuche, durch längeres Digeriren von Humussubstanzen mit kieselsauren Salzen Quarz zu erhalten, ergaben bis jetzt negative Resultate.

Baron Chrustchoff (1) bespricht die *Kieselsäure* und die Verkieselung von Holz. Es sei Folgendes daraus hervorgehoben: Erhitzt man eine wässerige, durch Dialyse erhaltene Lösung von Kieselsäure im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit (10 bis 14 Tage) auf 150°, so bildet sich als unkrystallinische Masse das Hydrat $SiO_2 + H_2O$. Erhitzt man dagegen die Lösung auf 250°, so bildet sich krystallinisches Anhydrid SiO_2. Beim Erhitzen auf 350° bildete die Kieselsäure (SiO_2) hexagonale Tafeln.

E. Mallard (2) hat Seine schon im Jahresbericht für 1872, S. 230 besprochene Untersuchung über die Einwirkung von Kieselsäure auf Alkalicarbonate jetzt ausführlich veröffentlicht.

Metalle.

Chevreul (3) macht darauf aufmerksam, dafs *alkalische Reagentien* besser in grünen als in weifsen Gläsern aufbewahrt werden, da sie aus letzteren Blei aufnehmen können.

E. v. Bibra (4) hat in einer eigenen Schrift ausführliche Untersuchungen über alte *Eisen-* und *Silberfunde* mitgetheilt. Die Schrift gestattet jedoch keinen Auszug.

A. Riche (5) hat eine ausführliche Abhandlung über *Legirungen*, insbesondere über Bronze veröffentlicht.

E. Filhol (6) tritt der Ansicht Béchamp's (7), dafs eine *Lösung von Na_2S oder NaHS bei starker Verdünnung in H_2S*

(1) Am. Chemist (1873) **3**, 281. — (2) Ann. chim. phys. [4] **28**, 86. — (3) Compt. rend. **77**, 1137. — (4) Ueber alte Eisen- und Silberfunde. Archäologisch-chemische Skizze. Nürnberg u. Leipzig 1873. — (5) Ann. chim. phys. [4] **30**, 351. — (6) Ann. chim. phys. [4] **28**, 529. — (7) Jahresber. f. 1868, 158.

und freies Alkali zerfällt, entgegen. Die Resultate Seiner Versuche sind folgende : 1) Eine wässerige Lösung von Schwefelwasserstoff wird durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, indem sich Schwefel ausscheidet, aber ohne Bildung von Schwefelsäure. 2) Setzt man zu der Lösung so viel Natronhydrat, als zur Bildung von NaHS erforderlich ist, so findet ebenfalls Oxydation, aber viel langsamer statt; die Flüssigkeit färbt sich dabei unter Bildung von Polysulfuret erst gelb, setzt dann Schwefel ab und zuletzt entsteht Natriumsulfat. 3) Setzt man zu der Lösung dagegen genug Natronhydrat, um Na_2S zu bilden, so geht die Oxydation ohne Bildung eines Polysulfurets und ohne Schwefelabsatz vor sich, so dafs sich nur Natriumsulfat bildet, wenigstens dann, wenn die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet und die der Luft dargebotene Wasseroberfläche keine bedeutende ist. 4) Setzt man zu einer Lösung von Na_2S Wasser, welches Sauerstoff und Kohlensäure gelöst enthält, so entsteht ebenfalls ein Polysulfür. 5) Setzt man zu einer Lösung von Na_2S die Hälfte des Jodes, welches vollständige Zersetzung bewirken würde, so scheidet sich kein Schwefel ab, sondern es entsteht nur Polysulfür, wie sich aus der gelbgrünen Färbung der Flüssigkeit schliefsen läfst. 6) Arsenige Säure wird von Na_2S und von NaHS nicht, wohl aber von H_2S gefällt. 7) Eine Lösung von SH_2 wird von einem Strom reinen Wasserstoffgases viel schneller als eine Lösung von Na_2S oder NaSH entschwefelt.

J. Myers (1) hat die von O. Loew (2) angegebene Reaction *des Schwefelkaliums auf Kupfersulfat* auch für andere Salze und andere Flüssigkeiten untersucht. *Nickelchlorid, Nickeloxydulsulfat, Quecksilberoxydulnitrat, Kobaltchlorür, Eisenvitriol, Quecksilberchlorid* und *Bleiacetat* wurden wie Kupfersulfat durch KHS zu Metall reducirt, am besten wohl Nickel- und Kobaltsalze, wobei ein Metallskelett von beträchtlicher Festigkeit zurückblieb. Die überstehende Flüssigkeit war von Mehrfach-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 440 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1871, 141.

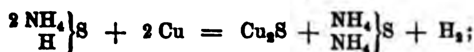
Schwefelkalium gelb geworden. *Zinksulfat* war ganz in weifses Schwefelzink verwandelt und auf dem *Silbernitratkrystalle* safs ein dünner Schwefelsilberüberzug und darunter ein äufserst dünnes Häutchen Silber. Bei Nickel- und Kobaltchlorür gelingt die Reduction so gut, dafs zur Erhaltung kleiner Mengen dieser Metalle vielleicht kein geeigneterer Weg zu finden ist. Einwirkung einer *Jodkaliumlösung* auf einige Salze in dieser Weise ergab negatives Resultat. Bleiacetat wurde in eine federförmige weifse Masse verwandelt, welche mit Wasser plötzlich gelb wurde und wahrscheinlich nur heteromorphes Bleijodid war. Eine Lösung von gelbem *Kaliumchromat* wurde durch Kupfersulfat, Silbernitrat, Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberchlorid in Bichromat verwandelt, während die festen Salze sich an ihrer Oberfläche mit einer Schicht des entsprechenden Chromats überzogen. Bleiacetat war ganz unverändert geblieben und Kobaltchlorür ganz auseinander gefallen. Durch Einwirkung von *rothem Blutlaugensalz* auf Krystalle von Eisenoxydulsulfat hatten sich drei Schichten gebildet, eine blaue, eine grüne und eine braune, bestehend aus Turnbull's Blau, Eisencyanürcyanid und Eisenhydroxyd. Kupfer- und Zinksalz wurden in Ferridcyanmetalle verwandelt.

K. Heumann (1) beobachtete bei Wiederholung der Versuche von Priwoznik (2) über die *Entschwefelung von gelb gewordenem Schwefelammonium durch Kupfer* eine bedeutende Wasserstoffentwicklung, welche nach Priwoznik's Erklärung der stattfindenden Processe nicht hätte entstehen sollen. Aufserdem bildeten sich, als die vollständig entfärbte Flüssigkeit noch längere Zeit über den schwarz gewordenen Krystallen stehen blieb, eine Masse kleiner Krystallnädelchen von grauer Farbe und starkem Metallglanz, welche aus Cu_2S bestanden. Die krystallisirte Beschaffenheit dieses Halbschwefelkupfers machte es unwahrscheinlich, dafs es durch Einwirkung von gebildetem CuS auf das unveränderte Kupfer entstanden sei, wie diefs

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 748. — (2) Jahresber. f. 1872, 231.

Priwoznik für das von Ihm beobachtete amorphe Halbschwefelkupfer annimmt. Auch der rothe Körper $Cu_2(NH_4)S_7$, welcher sich zuerst bildet, wenn Kupfer in mit Schwefel gesättigtes Ammoniumsulfuret gebracht wird, war nicht die Ursache der Krystallbildung, wie directe Versuche lehrten. Dagegen stellte sich heraus, dafs Kupfer auf farbloses Einfach-Schwefelammonium unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von krystallisirtem Halbschwefelkupfer einwirkt, entgegen der Angabe von Priwoznik. Gleichzeitig gehen auch nicht unbedeutende Mengen von Kupfer in Lösung. Die Bildung von Wasserstoffgas und rhombischem Halbschwefelkupfer aus Ammoniumhydrosulfuret und Kupfer war schon früher von Merz und Weith (1) beobachtet. — Auch durch Einwirkung von CuO auf Ammoniummonosulfuret entsteht Halbschwefelkupfer, unter Bildung von gelbem Schwefelammonium $2\,CuO + 2\,(NH_4)_2S = Cu_2S + 4\,NH_3 + 2\,H_2O + S$. Gleichzeitig bildet sich aber auch immer Einfach-Schwefelkupfer. — Von pulverförmigem Silber wird Ammoniummonosulfuret nicht angegriffen.

E. Priwoznik (2) erwiedert hierauf, dafs Er bei Seinen Versuchen nur verdünnte Auflösungen von Sulfureten und nur compactes Kupfer angewandt habe, dafs unter diesen Umständen sich nur amorphes Halbschwefelkupfer bilde und nur sehr geringe Wasserstoffentwicklung bemerkbar sei. Er bestätigt dann die Beobachtungen Heumann's, dafs sich bei Anwendung concentrirter Lösungen von Ammoniummonosulfuret und Kupfer in Span- oder Pulverform eine mäfsig starke continuirliche Wasserstoffentwicklung unter Bildung von krystallisirtem Cu_2S einstelle und giebt hierfür die Gleichungen :



$$2\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}S + 2\,Cu = Cu_2S + \left.\begin{matrix}NH_4\\NH_4\end{matrix}\right\}S + H_2;$$



$$\left.\begin{matrix}NH_4\\NH_4\end{matrix}\right\}S + 2\,Cu = Cu_2S + 2\,NH_3 + H_2.$$

Dafs dabei Spuren von Kupfer in Lösung gehen, erklärt Er als Folge eines secundären Processes. Unter einer Lösung von

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 244. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1291.

Kaliumsulfhydrat hatten sich nach vielen Monaten Kupferspäne ebenfalls unter schwacher Entwicklung von Wasserstoffgas in krystallinisches Halbschwefelkupfer umgewandelt. Aus der Lösung liefs sich alsdann weder durch Wasser noch durch Salzsäure Schwefelkupfer abscheiden. Oxydirtes Kupfer nimmt in Berührung mit Schwefelammonium eine rothe Färbung an, unter Bildung von $Cu_3(NH_4)_2S_7$, ebenso fein vertheiltes und gekörntes Kupferoxyd, wenn man die Heftigkeit der Einwirkung durch etwas Wasser mindert, mit welchem man das Kupferoxyd vor dem Zusatze von Mehrfach-Schwefelammonium befeuchtet hat. Auch durch Uebergiefsen von Cu_2S mit dunkelfarbigem Schwefelammonium bildet sich der rothe Körper. Durch Einwirkung von Cu_2O, CuO oder Cu_2S auf Kaliumpentasulfuret bildet sich das analoge *Sulfosalz des Kaliums*, welches bisher noch nicht dargestellt wurde. Durch Hineinhängen von Kupferhammerschlag in eine mit Schwefel in der Siedehitze gesättigte Lösung von Schwefelkalium vermittelst eines Drahtnetzes entsteht es als glänzende granatrothe Nadeln, welche mit Petroleumäther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet sich wochenlang unverändert aufbewahren lassen. Mit Wasser, schneller noch mit Ammoniak und Einfach-Schwefelammonium, zersetzt sich die Verbindung unter Abscheidung von Schwefelkupfer. Eine Lösung von *Natriumpentasulfuret* nimmt unter gleichen Umständen nur eine dunkelbraune Färbung an. Bleioxyd, Bleihyperoxyd, Cadmiumoxyd, sowohl krystallinisches als auch durch Fällung erhaltenes, Manganoxydul, gefälltes Manganhyperoxyd gehen in Berührung mit gelbem Schwefelammonium in die Schwefelmetalle über. Eisenoxyd (käufliches Englischroth) erleidet durch diefs Reagens keine wahrnehmbare Veränderung.

C. Kern (1) stellt durch Einwirkung von Eisendrehspänen auf Schwefelkalium *metallisches Kalium* dar. (Vgl. Jahresber. f. 1872, 283.)

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1208 (Corresp.).

J. Dewar und W. Dittmar (1) haben *die Dampfdichte des Kaliums* in einem eisernen Gefäfs bei der Temperatur des siedenden Zinks zu bestimmen gesucht. Sie haben gefunden, dafs dieselbe, Wasserstoff = 1 gesetzt, nicht gröfser als 45 sein kann, dafs also das Kaliummolekül aus zwei Atomen besteht.

E. Sonstadt (2) hat gefunden, dafs die bequemste Methode zur *Darstellung reinen Kaliumsulfats* aus dem Doppelsalz $3 K_2SO_4 + Na_2SO_4$ des Handels darin besteht, zur siedend heifs gesättigten Lösung dieses Salzes Chlorkalium zuzusetzen. Es schlägt sich dann in dem Mafs, als sich das zugesetzte Salz löst, reines Kaliumsulfat nieder :



$$3 K_2SO_4 + Na_2SO_4 + 2 KCl = 4 K_2SO_4 + 2 NaCl.$$

Auf 664 Theile Doppelsalz setzt man 149 Th. Chlorkalium zu.

C. T. Kinzgett (3) hat gefunden, dafs wenn man über geschmolzenes Chlornatrium einen raschen Strom Schwefelwasserstoff leitet, sich unter Salzsäureentwicklung *Schwefelnatrium* bildet :



$$2 NaCl + H_2S = Na_2S + 2 HCl.$$

Freier Wasserstoff oder freier Schwefel wirken bei Rothglühhitze auf Chlornatrium nicht ein.

N. Glendinning und M. Edger (4) theilen mit, dafs *wasserhaltige caustische Soda* beim Uebergang aus dem geschmolzenen in den festen Zustand in *Theile von ungleichem Alkaligehalt* zerfällt. (Vgl. diesen Bericht unter technische Chemie.)

S. P. Sharples (5) giebt folgende Methode zur *Darstellung von reinem Cäsium aus Lepidolith* an. Das fein gepulverte Mineral wird bis zur völligen Zersetzung mit Fluorwasserstoffsäure erhitzt, mit Salzsäure der Ueberschufs der letzteren und gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure ausgetrieben, geglüht

(1) Chem. News **27**, 121; Pharm. J. Trans. [3] **3**, 828; Lond. R. Soc. Proc. **21**, 203; Phil. Mag. [4] **45**, 384. — (2) Monit. scientif. [3] **3**, 827. — (3) Chem. News **27**, 25; Chem. Soc. J. [2] **11**, 456. — (4) Chem. News **27**, 199; Dingl. pol. J. **209**, 155. — (5) Am. Chemist (1873) **3**, 453.

und die erkaltete Masse mit heifsem Wasser ausgezogen. Die Lösung wird filtrirt, bis zum geringen Volum eingedampft und ein grofser Ueberschufs von starker Salzsäure zugesetzt. Entsteht so ein Niederschlag, so setzt man so viel Wasser hinzu, bis dieser gerade gelöst ist und dann eine concentrirte Lösung von Zinnchlorid in grofsem Ueberschufs. Das ausgeschiedene Doppelsalz von Cäsium-Zinnchlorid wird durch Lösen in heifsem Wasser und Fällen mit Salzsäure gereinigt und dann aus dieser nach der früher von Sharples angegebenen Methode Cäsium dargestellt. Aus dem Filtrat vom Cäsiumdoppelsalz können nach Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff und Vertreiben der Salzsäure durch Abdampfen zur Trockene Lithium- und Rubidiumsalze erhalten werden.

J. Conroy (1) und Em. Schöne (2) haben die *Dioxyde* von *Baryum, Strontium* und *Calcium* besprochen. Beide fanden für die Strontium- und Calciumverbindungen die Formel $SrO_2 + 8 aq$ und $CaO_2 + 8 aq$. Die Baryumverbindung ist analog zusammengesetzt $BaO_2 + 8 aq$ und nicht wie Liebig und Wöhler angeben $BaO_2 + 6 aq$. Conroy beschreibt aufserdem noch $SrO_2 + 10 H_2O$ und $SrO_2 + 12 H_2O$, welche Schöne dagegen nicht beobachtete. Die mikroskopische Untersuchung ergab nach Schöne, dafs die Hyperoxydhydrate untereinander isomorph sind und im quadratischen System krystallisiren. Die gewöhnlichsten Combinationen sind $\infty P . 0P$; durch Vorherschen von 0P werden die Krystalle tafelartig. Als Abstumpfung der Prismenkanten erscheint $\infty P \infty$.

G. E. Davis (3) theilt einige *Analysen von Chlorkalk* mit.

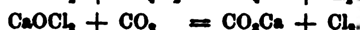
C. Göpner (4) hat Untersuchungen über das *Wesen des Bleichkalks* mitgetheilt. Er sucht darin nachzuweisen, dafs die in dem Chlorkalk enthaltene bleichende Verbindung nicht, wie

(1) Chem. Soc. J. [2] **11**, 808. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1172. Die Resultate wurden schon vor 7 Jahren in russischer Sprache veröffentlicht. — (3) Chem. News **27**, 225; Am. Chemist (1873) **4**, 68. — (4) J. pr. Chem. [2] **7**, 441; Dingl. pol. J. **209**, 204; Monit. scientif. [3] **8**, 1074.

gewöhnlich angenommen wird, unterchlorigsaurer Kalk sei, sondern eine *directe Verbindung von Calciumoxyd und Chlor* : $CaOCl_2$. Als Er Salzsäure oder Schwefelsäure mit einem grofsen Ueberschufs von Chlorkalk destillirte, konnte Er im Destillat durch die Reaction von Wolters (1) stets nur Chlor, nicht aber unterchlorige Säure nachweisen. Auch durch Kohlensäure wurde aus dem Chlorkalk nur Chlor frei :



$$CaOCl_2 + SO_4H_2 = SO_4Ca + H_2O + Cl_2;$$



$$CaOCl_2 + CO_2 = CO_2Ca + Cl_2.$$

Der eigenthümliche, von Chlor verschiedene Geruch des Chlorkalks rührt nach Göpner davon her, dafs bei der äufserst langsamen Wirkung der Kohlensäure der Luft auch nur wenig Chlor frei wird, so dafs es nur in sehr verdünntem Zustand auftritt. Er behauptet, dafs wenn man einige Tropfen Chlorwasser in ein grofses leeres Gefäfs bringt und dieses dann verschliefst, der Geruch des in der Flasche nach einiger Zeit enthaltenen Gemisches von Luft mit sehr wenig Chlor dem Geruch des Chlorkalks äufserst ähnlich ist. Das stets im Chlorkalk enthaltene Chlorcalcium rührt nach Göpner von einem Chlorwasserstoff- und Kohlensäuregehalt (2) des angewandten Chlors her. Indem das Chlorcalcium einen Theil des Kalks umhüllt, wird dieser vor der Wirkung des Chlors geschützt, und deshalb kommt es, dafs im Chlorkalk stets eine grofse Menge von unverändertem Kalkhydrat enthalten ist.

C. Schorlemmer (3) bemerkt hierzu, dafs man durch Destillation von Chlorkalk mit zum Freimachen der unterchlorigen Säure gerade genügenden Mengen Salpetersäure mit der gröfsten Leichtigkeit unterchlorige Säure erhalten könne. Professor Roscoe zeige diesen Versuch jedes Jahr in Seinen Vorlesungen und die Praktikanten des Laboratoriums hätten denselben hundertmal wiederholt. Man erhält nach Schorlemmer

(1) Vgl. diesen Bericht unter analytische Chemie. — (2) Diese bedingt Bildung von kohlens. Kalk und daraus entsteht Chlorcalcium und unterchlorige Säure nach der Gleichung : $CaCO_3 + 4 Cl = Cl_2O + CaCl_2 + CO_2$. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1509.

so ein vollkommen farbloses Destillat, welches stärker bleichende Wirkungen als frisch bereitetes Chlorwasser zeigt und mit Quecksilber geschüttelt eine reichliche Abscheidung von braunem Oxychlorid ergiebt. Dafs nach dem Ausziehen des Chlorkalks mit kleinen Mengen von Wasser in den späteren Auszügen Calcium und Chlor in dem Verhältnifs enthalten sind, wie die empirische Formel $CaOCl_2$ verlangt, zeigt nur, dafs bei Einwirkung von Chlor auf Kalk kein Gemenge von Calciumchlorid und Hypochlorid entsteht, sondern eine Verbindung $Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl}$, welche Formel zuerst von Odling aufgestellt wurde. Die Darstellung wässeriger unterchloriger Säure aus Chlor und im Wasser suspendirtem Calciumcarbonat, geht dann so vor sich, dafs zuerst obige Verbindung gebildet wird, welche dann nach der Gleichung :



$$Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl} + Cl_2 = Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{Cl} + Cl_2O.$$

zerfällt.

Th. Scheerer und E. Drechsel (1) haben *Fluorcalcium* in seiner in *der Natur vorkommenden Form künstlich erhalten.* Sowohl gepulverter Flufsspath, als amorphes Fluorcalcium lösen sich bei stärkerer Glühhitze in gewissen geschmolzenen Chlormetallen, besonders in Chlorcalcium, Chlorkalium und Chlornatrium, sowie in Gemischen dieser Salze. Bei möglichst verzögerter Abkühlung hinterblieb nach dem Auskochen der Schmelze mit Wasser krystallisirtes Fluorcalcium, welches, wie die mikroskopische Untersuchung lehrte, gröfstentheils aus tesseralen Krystallskeletten bestand, gebildet durch rechtwinkelig aneinander gefügte Zweige, jeder Zweig aus an und über einander gewachsenen Octaëdern bestehend, deren Hauptaxen unter sich und mit den drei Zweigrichtungen parallel liefen. Hie und da waren auch isolirte, ringsum ausgebildete Octaëder bemerkbar, nirgends aber liefsen sich Hexaëder entdecken. Es wurde nun eine Auflösung von saurem Kieselfluorcalcium mit dem gleichen Volum

(1) J. pr. Chem. [2] 7, 63.

einer mäfsig verdünnten neutralen Chlorcalciumlösung versetzt und das Ganze im zugeschmolzenen Rohr 10 Stunden auf eine Temperatur von etwa 250° erhitzt. Nach dem Erkalten, Entfernen des flüssigen Inhalts, Auswaschen und Trocknen des Rohres zeigte sich die Röhrenwandung mit scharf ausgebildeten Krystallen bedeckt, welche sich bei mäfsiger Vergröfserung als Octaëder oder als Combinationen von Octaëder und Hexaëder ergaben. Das gleiche Resultat erhält man, wenn man krystallisirtes festes Kieselfluorcalcium mit Chlorcalciumlösung auf 250° erhitzt. Der chemische Hergang bei dieser Reaction läfst sich durch die Gleichung ausdrücken:



$$SiFl_6Ca + 2\,CaCl_2 + 3\,H_2O = 3\,CaFl_2 + SiO_3H_2 + 4\,HCl.$$

Eine ähnliche Zersetzung findet statt, wenn man Kieselflufssäure und Chlorcalcium aufeinander einwirken läfst:



$$SiFl_6H_2 + 3\,CaCl_2 + 3\,H_2O = 3\,CaFl_2 + SiO_3H_2 + 6\,HCl.$$

In diesem Falle springen die Röhren jedoch leichter; ein bei 238° ausgeführter Versuch lieferte nur ein körniges Gebilde ohne deutlich wahrnehmbare Krystalle. Eine Lösung von frisch bereitetem amorphem Fluorcalcium hinterliefs beim Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum keine deutlich erkennbaren Krystalle. Beim Erhitzen von amorphem Fluorcalcium mit durch Salzsäure schwach angesäuertem Wasser im zugeschmolzenen Glasrohr auf 240° hatten sich dagegen zahlreiche Octaëder, aber ohne erkennbare Hexaëderflächen gebildet. *Fluorbaryum* läfst sich schon aus wässeriger Lösung in Hexaëdern (Kantenlänge bis zu 0·02 mm) krystallisirt erhalten, ebenso durch Erhitzen von Fluorbaryum und salpetersäurehaltigem Wasser auf 240°. Bei Anwendung von Salzsäure bilden sich nur prismatische Krystalle, wahrscheinlich Doppelverbindungen von $BaFl_2$ und $BaCl_2$. — *Schwefelsaurer Baryt* ist schon mehrfach krystallisirt erhalten worden (Mittenzwei (1), Senarmont (2), Macé (3). Gröfsere Krystalle bilden sich durch Erhitzen einer

(1) Jahresber. f. 1858, 122. — (2) Jahresber. f. 1851, 336. — (3) Jahresber. f. 1853, 7.

verdünnten Chlorbaryumlösung mit etwas überschüssiger Schwefelsäure auf 245°. Die Krystalle sind theilweis zu Gruppen verwachsen. *Schwefelsaurer Kalk* und *Fluorbaryum*, sowohl mit Chlorkalium und Kochsalz zusammengeschmolzen, als auch mit Wasser auf 240° erhitzt, lieferten nicht gesonderte Krystalle von Schwerspath und Flufsspath, sondern eine in Prismen krystallisirte chemische Verbindung von schwefelsaurem Baryt und Fluorcalcium. Es wurde schliefslich noch ein U-förmiges Rohr, dessen Mittelstück mit Wasser gefüllt war, an dem einen Ende mit Fluorbaryum, an dem anderen mit Gyps beschickt, derart, dafs diese von Filtrirpapier umhüllten Salze lockere Pfropfen in beiden Röhrenschenkeln bildeten. Das ins Wasser eintauchende Filtrirpapier bewirkte das allmähliche Lösen der Salze, welche auf diese Weise nur sehr langsam und verdünnt zusammen kamen. Nach wochenlangem Stehen hatten sich nun tafel- und beilförmige Krystalle von Schwerspath und in scharfkantigen Hexaëdern krystallisirtes Fluorcalcium gebildet. Meist waren letztere den Schwerspathkrystallen aufgewachsen.

Nach A. Cossa (1) lösen 1000 Th. Wasser bei 16·5° 2·19 Theile und bei 22° 2·352 Theile *reinen Gypses.* Eine gesättigte Gypslösung wirkt auf Felsarten, welche Alkalisilicate enthalten (Gneis, Trachyt, Granit, Feldspath, Basalt), weit leichter zersetzend ein, und nimmt in gleicher Zeit viel mehr lösliche Bestandtheile daraus auf als reines Wasser.

E. Asselin (2) theilt mit, dafs sich 0·957 Th. *schwefelsaures Calcium* ($CaSO_4 + 2H_2O$) in 100 Th. *Glycerin* lösen und dafs diese Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt.

R. Warrington (3) hat Seine Untersuchungen über die *Einwirkung von Wasser auf Tricalciumphosphat* fortgesetzt (4). Bei längerem Kochen bildet sich die Verbindung $3Ca_3(PO_4)_2 + Ca(OH)_2 = Ca_5(OH)(PO_4)_3$. Die Löslichkeit des Tricalciumphosphats schwankt zwischen 35000 und 110000 Th. Wasser für

(1) Gazz. chim. ital. 1873, 135; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 757. — (2) Compt. rend. **76**, 884. — (3) Chem. Soc. J. [2] **11**, 983. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1866, 167; f. 1871, 277.

1 Th. Phosphat, die Zersetzung desselben durch Wasser beginnt schon in der Kälte.

E. Erlenmeyer (1) hat Untersuchungen über das *Zurückgehen der Phosphorsäure in Superphosphaten* angestellt. Er ist der Ansicht, dafs sich diese Frage nur so endgültig entscheiden läfst, dafs man alle die Verbindungen, welche als Gemengtheile der Superphosphate beobachtet worden, in chemisch reiner Form darstellt und deren Zusammensetzung und Eigenschaften einem eingehenden Studium unterwirft. Er hat ein solches Studium begonnen und davon zunächst folgendes mitgetheilt : 1) *Monocalciumphosphat.* Erlenmeyer hat diefs Salz schon im Jahre 1857 untersucht und dafür die Formel $CaH_6P_2O_9$ angegeben. Seine Constitution ist nach Erlenmeyer :



$$(OH)_2P-O-Ca-O-PO(OH)_2.$$

Das Salz verliert bei 100° ein Molekül Wasser, an der Luft wird diefs aber wieder aufgenommen. Es ist nicht hygroskopisch. Zwar zieht es unter einer Glocke neben Wasser Feuchtigkeit an und zerfliefst, wie schon Birnbaum (2) gefunden, an freier Luft aber giebt es diefs Wasser wieder ab und hat dann constantes Gewicht. Das krystallisirte Monocalciumphosphat erleidet immer Zersetzung, wenn man es mit weniger als der 100fachen Menge Wasser übergiefst. Bringt man aber eine kleine Quantität des Salzes rasch unter Schütteln mit der 100fachen Menge Wasser zusammen, so löst es sich in kurzer Zeit vollständig auf. Der Niederschlag, welcher sich bei Anwendung von nur 10 Th. Wasser bildet, löst sich in etwa 3 Wochen bei täglichem Schütteln vollständig wieder, der bei Anwendung von 40 Th. Wasser schon in einigen Tagen. Allein alle diese Flüssigkeiten, auch die, welche auf 1 Theil Salz 100 Th. Wasser enthalten, scheiden beim Kochen einen Niederschlag ab, während Birnbaum angiebt, dafs eine Lösung in dem letzteren Verhältnifs ohne Fällung gekocht werden könne. Beim Behandeln von kry-

(1) Verhandl. der math.-phys. Classe der königl. bayer. Academie 1872, 269; N. Rep. Pharm. **22**, 476. — (2) Jahresber. f. 1871, 281.

stallisirtem Monocalciumphosphat mit kaltem absolutem Alkohol war nach 2 Tagen nur Phosphorsäure in Lösung gegangen und der Rückstand enthielt ein Verhältnifs von 6 CaO zu 5·7 P_2O_5. Beim Kochen des Salzes mit dem 50fachen Gewicht absoluten Alkohols eine Stunde lang am Rückflufskühler war es vollständig zersetzt in freie Phosphorsäure, welche der Alkohol vollständig gelöst hatte und in unlösliches $CaHPO_4$. Dasselbe Resultat wurde mit 30 Theilen absoluten Alkohols nach zweistündigem Kochen erhalten. Absoluter Aether löst das reine Salz ganz unverändert. Ein Salz, welchem noch Mutterlauge anhängt, kann durch Schütteln mit Aether vollkommen gereinigt werden. 2) *Dicalciumphosphat.* Es giebt zwei Dicalciumphosphate, von welchen das eine durch Behandeln des Monocalciumphosphats mit kaltem, das andere durch Behandeln dieses Salzes mit heifsem Wasser oder Alkohol entsteht. Das erstere hat die Formel CaH_5PO_6, und die Constitution $(OH)_4\overset{v}{P}.O.Ca(OH)$, das andere die Formel $CaHPO_4$ und ist $O\overset{v}{P}(OH)O_2Ca$ constituirt. Erhitzt man das erstere Salz auf 100°, so verliert es so allmählich Wasser, dafs ein 150stündiges Erhitzen nöthig ist, um es auf ein constantes Gewicht zu bringen. Wenn man es täglich 4 bis 5 mal mit Wasser befeuchtet, so hat es schon nach 60 Stunden ein constantes Gewicht angenommen. Im trockenen Luftstrom bei 100° erhitzt giebt es in 36 Stunden 2 Mol. Wasser ab. Mit Wasser gekocht verliert es dieselbe Menge Wasser in einer halben Stunde. Nach 24stündigem Kochen am Rückflufskühler zeigte das Wasser nur undeutlich saure Reaction, während Bäd e c k e r angiebt, dafs man eine Lösung von saurem phosphorsaurem Kalk bekomme, die Lackmus stark röthe. Nach einstündigem Kochen mit absolutem Alkohol am Rückflufskühler zeigte sich das Salz unverändert. Im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt hatte es ungefähr $1^1/_2$ Mol. Wasser verloren, erst nach 7stündigem Erhitzen hatte es 2 Mol. Wasser abgegeben. 3) *Tricalciumphosphat.* Reibt man 1 Mol. desselben im lufttrockenen Zustand mit 1 Mol. krystallisirtem Monocalciumphosphat zusammen, so setzt sich das Gemisch in einem Monat voll-

ständig in CaH_5PO_6 um. Dieselbe Umsetzung vollzog sich in zwei Stunden, als das Gemisch mit der 20fachen Menge absoluten Alkohols am Rückflufskühler gekocht wurde. 4) *Calciumsulfat*. Wenn man Gyps, welcher bei 120° bis 130° bis zum constanten Gewicht getrocknet war, mit dem 50fachen Wasser schüttelt und nach 10 Minuten filtrirt, so schiefsen nach kurzer Zeit Gypskrystalle an, ein Beweis, dafs das Wasser von dem erhitzten Gyps mehr als vom krystallisirten aufzulösen vermag. Specielle Versuche ergaben, dafs in 82 Th. der zuerst gebildeten Lösung 1 Th. wasserfreier schwefelsaurer Kalk enthalten ist. 10 Minuten später, nachdem schon Gypskrystalle entstanden waren, enthielten 170 Th. nach 2 Tagen 391 Th., nach 14 Tagen 495 Th. abfiltrirter Lösung 1 Th. wasserfreies Calciumsulfat. Die Temperatur der Lösungen lag zwischen 20 und 22°. (Vgl. C. Marignac, diesen Bericht S. 44).

K. Birnbaum (1) tritt der Angabe Erlenmeyer's, dafs *das Monocalciumphosphat an freier Luft ein constantes Gewicht habe*, entgegen. Allerdings verliert das Salz, wenn es unter einer Glocke neben Wasser zerflossen, einen Theil seines Wassers an der Luft, aber sein Wassergehalt ist immer abhängig von dem Feuchtigkeitsgehalt derselben. Eine längere Versuchsreihe, bei welcher fast täglich einen Monat lang das Gewicht des Salzes und der Feuchtigkeitsgehalt (2) der Luft bestimmt wurde, ergab, dafs die aus beiden construirten Curven sich genau entsprachen, so dafs ein Maximum der Luftfeuchtigkeit einem Minimum im Phosphorsäuregehalte entsprach und umgekehrt. Die Differenz im Phosphorsäuregehalte des trockenen Salzes und des allein durch die freiwillige Wasseranziehung veränderten betrug im Maximum 8·8 Proc. Dieselbe Schwankung des Gewichtes wie das reine Monocalciumphosphat zeigte auch ein aus der englischen Fabrik von E. Packard und Co. in Ipswich stammendes Novana-Superphosphat.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 898. — (2) Entnommen den Tabellen der meteorologischen Centralstation Carlsruhe, welche in der Nähe des Laboratoriums ihre Beobachtungen macht.

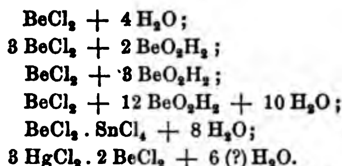
Ch. U. Shepard (1) bespricht ebenfalls das *Zurückgehen der Phosphorsäure* in Superphosphaten, ohne jedoch etwas neues anzugeben.

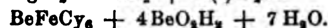
O. Krause (2) hat das Product, welches durch *Einwirkung von geglühter Magnesia auf eine Lösung von Chlormagnesium* entsteht, einer erneuten Untersuchung unterworfen. Bender (3) hatte früher diese Verbindung untersucht und dafür die Formel $MgCl_2 + 5 MgO + 17 H_2O$ aufgestellt, dieselbe aber nur mit kohlensaurer Magnesia, welche Er als das neutrale Salz betrachtet hatte, gemengt erhalten. Krause suchte die Verbindung im reinen Zustande darzustellen, welches Ihm durch die Beobachtung, dafs amorphe gebrannte Magnesia in Chlormagnesiumlösung vertheilt in mikroskopische Nadeln übergeht, gelang. 30 g frisch geglühte Magnesia wurden in 1500 g Chlormagnesiumlösung gebracht, mit diesem Gemisch ein Kolben fast angefüllt, dieser gut verkorkt und das Ganze so lange im Wasserbade unter öfterem Umschütteln erwärmt, bis unter dem Mikroskop nur nadelförmige Krystalle beobachtet werden konnten. Man sammelt dann den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn aus, bis das Filtrat durch salpetersaures Silber nur noch opalisirend wird, prefst ab und trocknet. Die Analyse ergab für die bei 110° getrocknete Verbindung die Formel $MgCl_2 + 10 MgO + 14 H_2O$, für die durch Stehen über Natronhydrat getrocknete $MgCl_2 + 10 MgO + 18 H_2O$. Die Verbindung wird im trockenen Zustande von Kohlensäure nicht verändert, im feuchten jedoch vollständig dadurch zersetzt.

A. Atterberg (4) hat eine ausführliche Abhandlung über *Berylliumverbindungen* publicirt. Wir heben folgende von Ihm dargestellte Verbindungen hervor:

Berylliumhydroxyde: $3 BeO_2H_2 + 7 H_2O$;
$3 BeO_2H_2 + H_2O$;
BeO_2H_2.

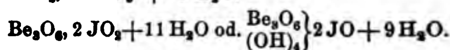
(1) Chem. News **28**, 51; Am. Chemist (1873) **3**, 254. — (2) Ann. Chem. Pharm. **165**, 38. — (3) Jahresber. f. 1871, 283. — (4) Konigl. Svenska Vet. Akad. Handl. 1873, **12**, Nr. 5, 1; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] **19**, 497.

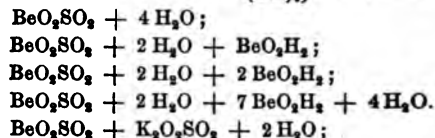
Chlorberyllium:

$BeCl_2 + 4\,H_2O$;
$3\,BeCl_2 + 2\,BeO_2H_2$;
$BeCl_2 + 3\,BeO_2H_2$;
$BeCl_2 + 12\,BeO_2H_2 + 10\,H_2O$;
$BeCl_2 . SnCl_4 + 8\,H_2O$;
$3\,HgCl_2 . 2\,BeCl_2 + 6\,(?)\,H_2O$.

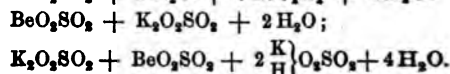
Ferrocyanberyllium:

$BeFeCy_6 + 4\,BeO_2H_2 + 7\,H_2O$.

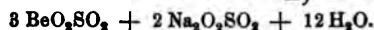
Berylliumperchlorat:

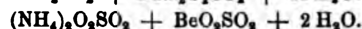
$BeO_2, 2\,ClO_3 + 4\,H_2O$.

Berylliumperjodat:

$Be_3O_6, 2\,JO_3 + 11\,H_2O$ od. $\left.\begin{matrix}Be_3O_6\\(OH)_4\end{matrix}\right\} 2\,JO + 9\,H_2O$.

Berylliumsulfate:

$BeO_2SO_2 + 4\,H_2O$;
$BeO_2SO_2 + 2\,H_2O + BeO_2H_2$;
$BeO_2SO_2 + 2\,H_2O + 2\,BeO_2H_2$;
$BeO_2SO_2 + 2\,H_2O + 7\,BeO_2H_2 + 4\,H_2O$.

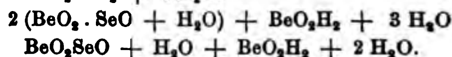
Kalium-Berylliumsulfate:

$BeO_2SO_2 + K_2O_2SO_2 + 2\,H_2O$;
$K_2O_2SO_2 + BeO_2SO_2 + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2SO_2 + 4\,H_2O$.

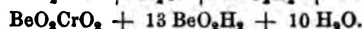
Natrium-Berylliumsulfat:

$3\,BeO_2SO_2 + 2\,Na_2O_2SO_2 + 12\,H_2O$.

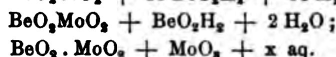
Ammonium-Berylliumsulfat:

$(NH_4)_2O_2SO_2 + BeO_2SO_2 + 2\,H_2O$.

Berylliumselenat:

$BeO_2SeO_2 + 4\,H_2O$.

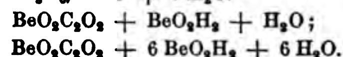
Berylliumselenite:

$2\,(BeO_2 . SeO + H_2O) + BeO_2H_2 + 3\,H_2O$
$BeO_2SeO + H_2O + BeO_2H_2 + 2\,H_2O$.

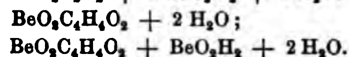
Berylliumchromat:

$BeO_2CrO_2 + 13\,BeO_2H_2 + 10\,H_2O$.

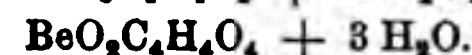
Berylliummolybdate:

$BeO_2MoO_2 + BeO_2H_2 + 2\,H_2O$;
$BeO_2 . MoO_2 + MoO_3 + x$ aq.

Berylliumphosphat:

$Be_3O_6, 2\,PO + 7\,H_2O$.

Berylliumoxalate:

$BeO_2C_2O_2 + BeO_2H_2 + H_2O$;
$BeO_2C_2O_2 + 6\,BeO_2H_2 + 6\,H_2O$.

Berylliumsuccinate:

$BeO_2C_4H_4O_2 + 2\,H_2O$;
$BeO_2C_4H_4O_2 + BeO_2H_2 + 2\,H_2O$.

Berylliumtartrat:

$BeO_2C_4H_4O_4 + 3\,H_2O$.

A. Welkow (1) beschreibt ein *Beryllium-Platinchlorid* $BePtCl_6 + 8\,H_2O$. Es entsteht, wenn man sehr concentrirte Lösungen von Berylliumchlorid und Platinchlorid mengt; in schönen mehr oder weniger dunkelgelben Krystallen scheidet es sich durch Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure ab. Die Krystalle sind hygroskopisch, in Alkohol leicht, in Aether unlöslich, verwittern in trockener Luft nicht, geben bei 100° Wasser ab und zerfallen über 150° vollständig.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1288.

C. Marignac (1) hat eine genaue Beschreibung der früher von Ihm dargestellten *Doppelsalze von Fluorberyllium und Fluorkalium* in chemischer und krystallographischer Hinsicht veröffentlicht. Er widerlegt dadurch die Angaben Klatzo's (2), welcher diese Doppelsalze nicht hatte erhalten können. Marignac beschreibt zwei derselben : $BeFl_2 + 2\,KFl$ und $BeFl_2 + KFl$. Die erste Verbindung entsteht leicht durch Verdunsten einer wässerigen Lösung der beiden Salze in entsprechendem Verhältniſs ; sie bildet blätterige Krystalle, deren krystallographische Verhältnisse Marignac genau beschreibt. Die zweite Verbindung entsteht aus einer Lösung der ersteren beim Zusatz von überschüssigem Fluorberyllium und Eindampfen in warzigen Krystallkrusten. Mit *Fluornatrium* giebt Fluorberyllium ebenfalls zwei Verbindungen, $BeFl_2 + 2\,NaFl$ und $BeFl_2 + NaFl$, von welchen die letztere in zwei ganz verschiedenen Krystallformen auftritt. Das zweite Salz hatte nur annähernd die Zusammensetzung $BeFl_2 + NaFl$ und bildet warzige Krusten. Das *Ammoniumdoppelsalz* $BeFl_2 + 2\,NH_4Fl$ ist mit dem Kaliumsalz isomorph. Die von Klatzo beschriebenen Doppelsalze von $BeSO_4$ mit $CuSO_4$ und $FeSO_4$ konnte Marignac nicht erhalten, es schieden sich diese Salze stets für sich aus. Auch schwefelsaure Thonerde verbindet sich nicht mit Berylliumsulfat und die salpetersauren Salze von *Lanthan, Didym* und *Magnesium* verbinden sich nicht mit salpetersaurer Beryllerde.

F. Flavitzky (3) hat *Aluminium* auf wasserfreies *Zinkchlorid* in der Hitze einwirken lassen und dabei die nach der Gleichung



$$3\,ZnCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl_3 + 3\,Zn$$

berechnete Menge Zink als Regulus erhalten. Auf wasserfreies *Magnesiumchlorid* wirkt Aluminium nicht ein. Auſserdem hat Flavitzky gefunden, daſs die Verbindung $AlNaCl_4$ durch Wasser zersetzt wird.

(1) Ann. chim. phys. [4] **30**, 45; N. Arch. ph. nat. **46**, 193. — (2) In der Jahresber. f. 1869, 256 cit. Abhandlung. — (3) Deutsch. ch. Ges Ber. 1873, 195 (Corresp.).

P. Curie (1) hat eine neue Methode zur Darstellung von *Aluminiumchlorid* angegeben. Thonerde wird durch Erhitzen in Schwefelkohlenstoffdampf in Aluminiumsulfid übergeführt:



$$Al_2O_3 + 3\,CS_2 = Al_2S_3 + 3\,COS.$$

Dabei zerfällt immer ein Theil von COS in Kohlenoxyd und Schwefel. Leitet man über erhitztes Schwefelaluminium Salzsäure, so bildet sich dann Chloraluminium und Schwefelwasserstoff. Beide Umsetzungen können gleichzeitig ausgeführt werden. Man erhitzt dazu Thonerde in einem Porcellanrohr und leitet Salzsäure darüber, welche eine Flasche mit Schwefelkohlenstoff passirt hat. Unter reichlicher Entwicklung von Schwefelwasserstoff destillirt dann Aluminiumchlorid über, welches durch Destillation über Eisenspäne gereinigt wird. Die Thonerde braucht hierzu nicht rein zu sein, sondern man kann ganz gewöhnlichen Thon anwenden. Auch *Magnesium*- und *Chromchlorid* lassen sich auf diesem Wege erhalten.

E. Schlumberger (2) giebt an, dafs sich *schwefelsaure Thonerde* mit chlorsaurem Kali zu sich ausscheidendem schwerlöslichem Alaun und *chlorsaurer Thonerde* umsetzen, und Brandt (3) gründet hierauf *die Darstellung chlorsaurer Salze*, indem Er die Thonerde aus der Lösung durch die entsprechende Base ausfällt.

Nach F. Stolba (4) entsteht durch Zusatz von *Kieselflufssäure* zu der Auflösung einiger *Cer-*, *Lanthan-* oder *Didymsalze*, welche nicht allzuviel freie Säure enthält, z. B. der essigs., eine scheinbar amorphe Fällung von Kieselfluormetall, während bei anderen Salzen keine Veränderung zu bemerken ist. Setzt man jedoch eine Lösung von neutralem essigs. Kupferoxyd hinzu, so entsteht immer, selbst bei grofser Verdünnung, eine Fällung oder Trübung.

(1) Chem. News **28**, 307. — (2) Dingl. pol. J. **207**, 63; vgl. diesen Bericht unter technische Chemie. — (3) Dingl. pol. J. **207**, 67. — (4) Ber. der königl. böhm. Ges. der Wissensch., 7. Nov. 1873.

C. Rammelsberg (1) hat einige früher von Ihm dargestellten *Cersalze*, in Bezug auf deren Zusammensetzung Zschiesche zu anderen Resultaten gelangt war, von neuem analysirt. Das *schwefelsaure Oxydoxydul* $Ce_5S_6O_{24}$ + 18 aq $= \left.\begin{matrix} 3\,CeSO_4 \\ Ce_2S_3O_{12} \end{matrix}\right\}$ + 18 aq ist nicht, wie Zschiesche angiebt, $Ce_7S_9O_{36}$ + 27 aq zusammengesetzt, enthält aber 3 Mol. Wasser mehr (also 21 aq). Die Existenz dieses Salzes hält Rammelsberg für unvereinbar mit der Ansicht, dafs Ce_3O_4 eine eigene Oxydationsstufe (CeO_2) und das Atomgewicht des Cers 138 sei. Mendelejeff würde es als ein Doppelsalz $Ce_5O_{36}S_9$ + 30 aq $= \left.\begin{matrix} Ce_2S_3O_{12} \\ 3\,CeS_2O_8 \end{matrix}\right\}$ + 30 aq auffassen. Das Salz setzt also eine Oxydationsstufe Ce_5O_8 oder nach Mendelejeff Ce_5O_9 voraus. Dagegen ist das aus den Mutterlangen des sechsgliedrigen Salzes oder aus der Auflösung von hydratischem Ce_3O_4 + 3 aq in verdünnter Säure sich abscheidende *gelbe Salz*, obwohl nicht mefsbare Krystalle bildend: $Ce_3S_4O_{16}$ + 8 aq $= \left.\begin{matrix} CeSO_4 \\ Ce_2S_3O_{12} \end{matrix}\right\}$ + 8 aq, also ein Salz von Ce_3O_4, daher nach Mendelejeff $Ce_2S_2O_8$ + 4 aq. Das *gelbe basische Salz*, welches aus den beiden vorigen durch Wasser gebildet wird, scheint durch längeres Auswaschen Säure zu verlieren, und Rammelsberg's Formel $Ce_6S_3O_{17}$ + 6 aq $= \left.\begin{matrix} 2\,CeSO_4 \\ Ce_4SO_9 \end{matrix}\right\}$ + 6 aq nicht ganz richtig zu sein. Jedenfalls ist es aber ein Salz von Ce_3O_4($Ce_4S_3O_{17}$ nach Mendelejeff). Dagegen ist das *Doppelsulfat* von Ceroxydoxydul und Ammoniak $\left.\begin{matrix} 9\,(NH_4)_2SO_4 \\ CeSO_4 \\ 2\,Ce_2S_3O_{12} \end{matrix}\right\}$ + 12 aq, dessen Selbständigkeit evident ist nicht von Ce_3O_4, sondern von $Ce_5O_7 = \left.\begin{matrix} CeO \\ 2\,Ce_2O_3 \end{matrix}\right\}$ (oder nach Mendelejeff $Ce_{10}O_{21}$) gebildet. Aufserdem hat Rammelsberg noch das Magnesiasalz $\left.\begin{matrix} MgN_2O_6 \\ CeN_2O_6 \end{matrix}\right\}$ + 8 aq dargestellt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 84.

D. Mendelejeff (1) giebt in Erwiederung hierauf dem *braunrothen* (sechsgliedrigen) *Ceroxydsalze* Rammelsberg's die Formel $Ce_2O_3(SO_3)_3Ce_2O_4(SO_3)_4$, $24H_2O(Ce = 138)$ und dem zweiten Salze $CeSO_4, 2(Ce_2(SO_4)_3), 9(NH_4)_2SO_4, 12H_2O(Ce = 92)$ die Formel $Ce(SO_4)_2$, $3((NH_4)_2SO_4)$, $4H_2O(Ce = 138)$, welche noch genauer mit Rammelsberg's gefundenen Mittelwerthen übereinstimmt als dessen Formel. Da die übrigen bekannten Cersalze auch nach Rammelsberg dem neuen Atomgewichte nicht widersprechen, so theilt Mendelejeff alle Cersalze in folgende drei Classen : Ceroxydulsalze (Ce_2X_6 oder CeX_3), Ceroxyduloxydsalze (Ce_2X_6, Ce_2X_8 oder Ce_2X_7; vielleicht noch Ce_3X_8) und Ceroxydsalze (Ce_2X_8 oder CeX_4). Mendelejeff schliefst dann Seine Abhandlung mit folgenden allgemeinen Sätzen : 1) Die periodische Gesetzmäfsigkeit führt zu Aenderungen in den Atomgewichten von Ce, Di, La, so dafs die Sauerstoffverbindungen dieser Metalle die Zusammensetzung haben : Ce_2O_3, CeO_2, Di_2O_3 (?), LaO_2 (?). 2) Die von Rammelsberg ausgeführten Analysen lassen sich bei Annahme der neuen Ceroxydformel CeO_2 durch genauere Formeln, als nach der alten Vorstellung wiedergeben. 3) Die nach der alten Vorstellung möglichen Ceroxyde, welche mehr Sauerstoff als CeO_2 enthalten, existiren nicht. 4) Die neuen Atomgewichte Ce = 140 (138 ?), Di = 138 ? und La = 180 ? entsprechen den Analogieen dieser Metalle und bieten die Möglichkeit, die oxydirenden Eigenschaften von CeO_2 zu erklären. 5) Da Fälle von Isomorphismus an ähnlichen, aus einer ungleichen Anzahl Atomen bestehenden Körpern (z. B. ZnO und Al_2O_3, $CaCO_3$ und K_2IrFl_6, $FeNb_2O_6$ und $FeWO_4$, NH_4X und KX) bekannt sind, so widerspricht der Isomorphismus von Ce_2O_4 und Fe_3O_4, oder $Di_2(SO_4)_3$, $8H_2O$ und $Cd_3(SO_4)_3$, $8H_2O$ nicht den von Mendelejeff angenommenen Atomgewichten der Ceritmetalle. 6) Da die Zusammensetzung der Doppelsalze der Ceritmetalle Eigenthümlichkeiten zeigt und keine gemischten Salze derselben unterein-

(1) Ann. Chem. Pharm. **168**, 45; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 558.

ander und mit RO-Salzen beobachtet worden sind, so ist deren Isomorphismus mit RO zweifelhaft.

C. Marignac (1) theilt in einer kurzen Notiz neue Versuche zur Bestimmung des *Atomgewichts* vom *Lanthan* mit. Durch Glühen des schwefelsauren Lanthans bis zur vollständigen Verflüchtigung der Schwefelsäure ergab sich dasselbe zu 92·52, 92·56, durch Ausfällen mit oxalsaurem Ammonium und Glühen dagegen zu 92·24, 92·48. Der wahrscheinlichste Werth erscheint Marignac hiernach 92·5. Zschiesche hatte die Zahl 90, Erk 90·2 gefunden.

Nach Ch. Horner (2) ist in einigen Scheeliten, besonders in denen von Traversella, Piemont, *Didym* enthalten.

P. T. Cleve und O. M. Höglund (3) haben eine sehr erschöpfende Untersuchung über *Yttrium*- und *Erbiumverbindungen* veröffentlicht. Das Atomgewicht des Yttriums ergab sich zu 59·70, das des Erbiums zu 113·7.

S. R. Paykull (4) hat folgende *Verbindungen des Zirkons* untersucht : das *Chlorid* $ZrCl_4$, das nur auf trockenem Wege darstellbare *Doppelsalz* $ZrCl_4 + 2\,NaCl$, das *Chloridammoniak*, ungefähr $ZrCl_4 + 4\,NH_3$, die wasserhaltigen *Oxychloride* $ZrOCl_2 + 8\,H_2O$ und $2\,ZrOCl_2 + 13\,H_2O$ (letzteres amorph, bei Eintröpfeln von einer salzsauren Lösung des Oxyds in Chlorwasserstoffsäure), das *Hydrat* ZrO_2, H_2O, das *Sulfat* ZrO_2, $2\,SO_3 + 4\,H_2O$, das *Arseniat* $2\,(2\,ZrO_2,\ As_2O_5) + 5\,H_2O$ und das *Orthophosphat*, der Formel $5\,ZrO_2$, $4\,P_2O_5 + 8\,H_2O$ zunächst entsprechend.

W. H. Johnson (5) bespricht die *Einwirkung* von *Säuren auf Eisen und Stahl.*

J. Parry (6) hat die *Einwirkung von reinem wasserfreiem Eisenoxyd* auf reine Kohle im Vacuum untersucht. Eine Mi-

(1) Instit. 1873, 168; Ann. chim. phys. [4] **30**, 67. — (2) Chem. News **28**, 282; vgl. Jahresber. f. 1872, 241. — (3) Bihang till Vet. Aks. Handl. 1873, B. **1**, III, Nr. 8; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1467 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1467; Bull. soc. chim. [2] **20**, 65. — (5) Chem. News **27**, 176. — (6) Chem. News **27**, 313.

schung von 0·25 g durch starkes Glühen (zuletzt im Vacuum) aus Zucker erhaltener Kohle mit 1 g Eisenoxyd entwickelte im Vacuum auf 100⁰ erhitzt kein Gas, bei der Temperatur des schmelzenden Blei's etwas, welches 87·2 Proc. CO_2 enthielt. Bei dem Schmelzpunkt des Zinks bildete sich aus einem Gemisch von 1 g Eisenoxyd und 0·13 g Kohle im Verlauf von 7 Stunden 10 Minuten 53·52 cbcm Gas, enthaltend 37·15 cbcm CO_2 und 16·37 cbcm CO = 45·335 cbcm Sauerstoff, entsprechend 21·605 Proc. des Gesammtsauerstoffs, bei der Schmelztemperatur des Zinks 5 cbcm Gas während 1 Stunde 15 Minuten und zuletzt bei der Temperatur des schmelzenden Kupfers 51·273 cbcm CO_2 und 130·547 cbcm CO = 116·546 cbcm Sauerstoff. Nach dem Auspumpen des Rohrs betrug dann die Gesammtmenge des Gases, welches von der Temperatur des schmelzenden Zinks bis zu der des schmelzenden Kupfers während 17 Stunden 10 Minuten entwickelt war, 235·34 cbcm, welche aus 88·423 cbcm CO_2 und 146·917 cbcm CO bestanden = 161·881 cbcm Sauerstoff oder $75^1/_4$ Proc. Es waren also nur noch 47·953 cbcm Sauerstoff mit dem Eisen verbunden.

E. Priwoznik (1) hat ein *eisernes Rohr* untersucht, welches nahe an zwölf Jahre in der Erde lag und *zur Beförderung des* an *Schwefelwasserstoff reichen Mineralwassers* nach dem eine halbe Stunde von Hainburg gelegenen Bade Deutsch-Altenburg diente. An der frischen Bruchfläche des Röhrenstückes, dessen Durchmesser 4·5 cm und dessen Wandstärke an der dicksten Stelle 12, an der dünnsten nur 7 mm betrug, waren drei ungleichartige und scharf von einander getrennte Schichten leicht erkennbar. Die *erste,* innere und zugleich dünnste Schicht, deren Dicke sehr ungleich war, besafs eine braune Farbe und ein erdiges Aussehen. Sie war leicht von der zweiten Schicht zu trennen und enthielt geringe Mengen von Schwefelwasserstoff eingeschlossen. Sie bestand der Hauptmasse nach aus einem

(1) Ann. Chem. Pharm. **168**, 126; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **67**, 235; Dingl. pol. J. **208**, 132 u. 320.

innigen Gemenge von Eisenoxydhydrat mit Schwefeleisen und Schwefel. Die quantitative Analyse ergab :

Eisenoxydhydrat $(Fe_2)_2O_3(OH)_6$	81·08
Schwefel im freien Zustande	12·29
Schwefeleisen	4·48
Wasser, hygroskopisches	0·57
Nickel, Kobalt, Magnesia, Kieselsäure, Spuren von Kohlenstoff, Ammonium- und Natriumchlorid und Verlust	1·58
	100·00.

Das Eisenoxydhydrat $(Fe_2)_2O_3(OH)_6$ war vielleicht aus normalem Eisenhydroxyd $Fe_2(OH)_6$ entstanden. Das Wasser der genannten Quelle setzte am Grunde des Brunnens einen dunkelschleimigen, Schwefeleisen enthaltenden Niederschlag und an der Luft Schwefel ab. Diese Niederschläge hatten sich also auch innerhalb des Leitungsrohres abgesetzt. Die *zweite* Schicht nahm an manchen Stellen die halbe Dicke der Röhrenwand ein, ja sie war theilweise ganz allein vorhanden. Sie besafs eine vom grauen Roheisen oder Gufseisen ganz verschiedene blätterig-krystallinische Textur, liefs sich leicht in Stücke zerschlagen und im Stahlmörser pulvern. Bei genauer Besichtigung ergab sich, dafs sie wieder aus zwei durch ihre Farbe verschiedenen Schichten bestand. Sie sah käuflichem Schwefeleisen sehr ähnlich, entwickelte aber mit Säuren nur geringe Mengen von Schwefelwasserstoffgas und enthielt 79·2 Proc. Eisen. Die *dritte* äufsere Schicht wurde an dem vollkommen metallglänzenden und feinkörnigem Bruche sogleich als unverändertes Roheisen erkannt. Sie enthielt 92·6 Proc. Eisen. Der Kohlenstoffgehalt der zweiten Schicht war bedeutend gröfser als der der dritten. Der Gehalt der Quelle an Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Chlornatrium, Chlorcalcium und Jodnatrium hatte offenbar die Oxydation des Eisens stark begünstigt.

Nach J. Spiller (1) ist der bei der Darstellung von Anilin aus Nitrobenzol bleibende Rückstand nach Befreiung von überschüssigem Eisen *magnetisches Eisenoxyd*. Die folgende Analyse

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1384 (Corresp.).

zeigt, dafs es dem natürlichen in Cornwall und Dannemora vorkommenden Magneteisen analog zusammengesetzt ist :

Eisenoxyd	67·00
Eisenoxydul	30·05
Graphit	1·23
Kieselsäure	0·78
Phosphorsäure	0·62
Schwefel und Mangan	Spuren
	99·68.

L. Caro (1) hat nachgewiesen, dafs im Gegensatz zu der Behauptung von Barckhausen (2) durch *Alkohol gefälltes schwefelsaures Eisenoxydul* ebenso wie das krystallisirte Salz 7 Mol. Wasser enthält. Auch fand Er in Uebereinstimmung mit E. Fleischer (3), dafs das *schwefelsaure Eisenoxydulammoniak* statt 5, wie Rheineck (4) angiebt, 6 Mol. Wasser enthält.

F. Mohr (5) theilt mit, dafs Ihm von unbekannter Hand ein *Eisensalz* von der Zusammensetzung $Na_2SO_4 + FeSO_4 + 4\,H_2O$ zugesandt sei. Diefs Salz liefs sich jedoch nur schwierig durch Krystallisation aus einer gemischten Lösung von Eisenvitriol und Glaubersalz erhalten.

E. N. Horsford (6) hat die interessante Beobachtung gemacht, dafs *Kohlensäure* mit *phosphorsaurem Natron*, *schwefelsaurem Eisenoxydul* und etwas Wasser in eine Röhre eingeschlossen allmählich (auch bei Abschlufs des Lichts) zu *Kohlenoxyd* reducirt wird, indem sich das entstandene phosphorsaure Eisenoxydul blau färbt. Etwa $^1/_6$ der Kohlensäure ist auf diese Weise nach einigen Tagen reducirt, wie man leicht nachweisen kann, wenn man die Spitze der Röhre unter Kalilauge abbricht. Auch eine ätherische Chlorophylllösung wird durch Salzsäure in eine blaue und grüne Schicht getrennt, deren erstere Eisen, Kalk und Phosphorsäure, also die Bestandtheile des Vivianits enthält.

(1) Ann. Chem. Pharm. **165**, 29. — (2) Arch. Pharm. **198**, 197. — (3) Jahresber. f. 1872, 247. — (4) Jahresber. f. 1871, 299. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 373. — (6) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **67**, 466; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1390.

H. Struve (1) bemerkt hierzu, dafs wenn man in das Glas noch einen Streifen *Ozonpapier* einführt, nach einigen Tagen neben der Oxydation des Eisenphosphats auch die bekannte *Jodstärkereaction* eintritt. Allerdings tritt auch bei Abwesenheit des Eisenphosphats nur durch die feuchte Atmosphäre von Kohlensäure die Bläuung des Jodstärkepapiers ein, da Jodkalium bei Gegenwart von Wasser durch Kohlensäure zersetzt wird. Struve glaubt, dafs die von Horsford mitgetheilte Erscheinung durchaus in den Kreis Seiner Beobachtungen hineingehört.

Rieckher (2) hat Untersuchungen über die *neueren Eisenpräparate* der Pharm. Germaniae mitgetheilt. Das *Natr. pyrophosphoric. ferrat.* hat nach Ihm die Zusammensetzung $[(2 Fe_2O_3, 3 P_2O_5) + 3 (2 Na_2O, P_2O_5) + 7 H_2O] + 1$ oder 2 Moleküle krystallisirtes Natriumpyrophosphat. Ein selbst dargestelltes *Ferr. pyrophosphoric. c. Ammon. citr.* ergab die Formel $(2 Fe_2O_3, 3 P_2O_5) + 2 [(NH_4)_3C_6H_5O_7] + 10 H_2O$, ein käufliches Präparat in Lamellenform dagegen $(3 Fe_2O_3 + 4 P_2O_5) + 2 (5 NH_4O + C_{12}H_{10}O_{11}) + 15 H_2O$. Für das *Chininum ferrocitricum* liefs sich keine Formel aufstellen.

J. L. A. Creuse (3) schlägt als *geschmackloses und sehr wirksames Eisenpräparat* eine Auflösung von *Eisenjodid*, welche mit einem citronensauren Alkali versetzt ist, vor. Man stellt aus 121·3 Th. Jod Eisenjodür dar, versetzt die klare Lösung desselben mit 63 Th. Jod und fügt allmählich 201 Th. mit Kali oder Natron gesättigte Citronensäure hinzu. Die Lösung nimmt dann eine apfelgrüne Farbe an und der Jodgeschmack ist völlig verschwunden. Auch aus Eisenchlorid läfst sich durch Zusatz von citronensaurem Alkali ein geschmackloses Präparat erhalten, welches mit vegetabilischen Auszügen keinen Niederschlag und keine Mifsfarbe giebt.

R. Schenk (4) hat durch Einwirkung von nascirendem Phosphorwasserstoff auf Eisenvitriol ein *Eisenphosphid* von der

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **69**, 482. — (2) N. Jahrb. Pharm. **40**, 193 u. 203. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 958 und **4**, 28. — (4) Chem. Soc. J. [2] **11**, 826.

Zusammensetzung Fe_3P_2 dargestellt. Giefst man in eine durch Einwirkung von Kalilauge auf Phosphor hervorgebrachte Phosphorwasserstoffentwicklung Eisenvitriollösung, so entsteht zuerst ein Niederschlag von Eisenoxydulhydrat, der jedoch schnell grau und zuletzt schwarz wird. Nach Entfernung des Phosphors wird das Phosphid durch Behandeln mit heifser Kalilauge und dann mit Salzsäure rein erhalten. Bei etwa 100° verbrennt es unter Hinterlassung eines rothbraunen Pulvers.

J. Percy (1) hat durch Glühen von *Eisenoxyd* mit *Kalk oder kohlensaurem Kalk* eine Verbindung $Fe_2O_3, CaO = (FeO_2)_2Ca$ erhalten. Werden 190 Th. Eisen und 66·5 Theile Kalk in einem in einer Muffel stehenden Platintiegel mehrere Stunden zur Weifsgluth erhitzt und dann langsam abgekühlt, so erhält man diese Verbindung in Krystallen, die oft einen Zoll lang sind und starken Metallglanz haben. Beim Erhitzen von 1000 Grains Hämatit und 1000 Grains Kreide erhält man die Verbindung in noch gröfseren Krystallen. Sie ist magnetisch, hat ein spec. Gew. von 4·693 und giebt gepulvert eine rothbraune Masse.

E. Hintz (2) hat auf Veranlassung von Lothar Meyer das *Chromdioxyd* untersucht. Von den zahlreich angegebenen Darstellungsarten erwies sich die Methode von Schweitzer (3): Einleiten von Stickoxyd in eine mäfsig verdünnte Lösung von saurem chromsaurem Kali als die beste. Erwärmen befördert die Bildung des Niederschlages. Durch längeres Erwärmen der nach dem Einleiten abfiltrirten Flüssigkeit erhält man noch weitere Ausbeute. Man erhält so zunächst braunes Chromoxydhydrat. Dasselbe wurde zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen und nun anhaltend bei 250° getrocknet. Es giebt aufserordentlich langsam sein Hydratwasser ab, so dafs bei einer Portion von wenig Grammen wochenlanges Trocknen nöthig ist. Das so erhaltene Anhydrid ist ein schön tiefschwarzes, sehr hygroskopisches Pulver, das Hydrat dunkelrothbraun, welche

(1) Phil. Mag. [4] **45**, 455. — (2) Ann. Chem. Pharm. **169**, 367. — (3) J. pr. Chem. **39**, 269.

Farbe Vauquelin (1) dem Anhydrid zuschreibt. Bei 300° verliert es bereits Sauerstoff. Nach den Angaben von Schiff, durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf Chromoxydhydrat oder violettes Chromchlorid, sowie durch Erhitzen eines Gemenges von Oxalsäure, saurem chromsaurem Kali und Salpetersäure gelang es nicht, die Verbindung darzustellen. Trockenes Chlor wirkt nur spurenweis selbst bei 250° auf das schwarze Chromoxyd ein; es bildet sich wenig Chrom-Chlorochromat, $Cr_3O_6Cl_2$ (2), wahrscheinlich indem zuerst entstandenes Chromacichlorid CrO_2Cl_2 bei der angewandten Temperatur in ersteres übergeht. Auch auf Chromoxydhydrat, das sich dabei dunkel färbt, wirkt Chlor nur spurenweis ein. Durch Einwirkung von gasförmiger trockener Salzsäure auf CrO_2 entstand zuerst Wasser, Chlor und grünes Chromoxyd, dann durch Zersetzung des grünen Chromoxyds etwas violettes Chromchlorid. Auch Phosphorsuperchlorid ist auf CrO_2 fast wirkungslos.

Emerson Mc. Ivor (3) hat durch Einwirkung von Jod auf Chromacichlorid (durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz und chromsaures Kali erhalten) und Destillation der erhaltenen Masse unter Entweichen von Monochlorjod das schon früher von Thorpe (4) dargestellte *Chromchlorochromat* $Cr_3O_6Cl_2$ erhalten. Diese Verbindung löst sich in Wasser mit brauner Farbe, giebt beim Kochen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung Chromchlorid und Chlorkalium, beim Kochen mit verdünntem Ammoniak grünlich-braunes chromsaures Chromoxyd und chromsaures Salz, beim Erhitzen an der Luft Chlor und Sauerstoff, beim Erhitzen im Wasserstoffstrom Wasser, Salzsäure und Chromoxyd.

A. Lielegg (5) reducirt zur Darstellung von *Chromalaun* das Kaliumdichromat mit Oxalsäure, weil hierbei keine Unsicherheit, ob man genug des Reductionsmittels angewandt habe, möglich und kein Erwärmen, wodurch sich leicht eine grüne, nicht

(1) Gmelin's Handb. d. Chem. 1853, **3**, 546. — (2) Jahresber. f. 1870, 339. — (3) Chem. News **29**, 138. — (4) Jahresber. f. 1870, 339. — (5) Dingl. pol. J. **207**, 321.

krystallisirende Lösung bildet, nöthig ist. Die Reaction verläuft nach der Gleichung : $K_2Cr_2O_7 + 3\,H_2C_2O_4 + 4\,H_2SO_4 = K_2Cr_2S_4O_{16} + 6\,CO_2 + 7\,H_2O$. Man löst 29·5 Th. Kaliumbichromat mit Hülfe von 39 Th. concentrirter Schwefelsäure und der nöthigen Menge Wasser. Nach dem Abkühlen werden 38 Th. krystallisirte Oxalsäure in kleinen Partien zugesetzt.

E. Fleischer (1) giebt an, dafs sich kein *Chromsäure-Thonerde-Kali-Alaun* erhalten lasse und zwar deshalb, weil einfach-chromsaures Kali die neutrale chromsaure Thonerde unter Bildung von Kaliumdichromat und basisch chromsaurer Thonerde zersetzt.

C. Klein (2) hat eine genaue krystallographische Beschreibung des *Luteokobaltchlorids* veröffentlicht. Das Krystallsystem ist klinorhombisch :

$$\grave{a} : \bar{b} : \acute{c} = 1 : 1·7115941 : 1·1128766$$

L = 57°31′9″ Fundamentalwinkel : $0P : +P\bar{\infty} = 113°12′$

$+P : +P\bar{\infty} = 151°45′$

$\infty P : \infty P = 127°30′$.

Vorkommende Gestalten :

$0P,\ +P\bar{\infty},\ +2P\bar{\infty},\ +P,\ 2P\grave{\infty},\ \infty P\grave{\infty},\ \infty P,\ \infty P\grave{3}$

seltener $+\,{}^1/_2P,\ \infty P\infty$, als Zwillingsfläche $+\,{}^1/_2P\bar{\infty}$.

In Bezug auf weitere Einzelnheiten verweisen wir auf das Original. Das Salz ist bereits von Dana (Researches on the Ammonia-Cobalt-Bases by Gills und Genth 1856, 45) gemessen, aber dem rhombischen System zugetheilt worden.

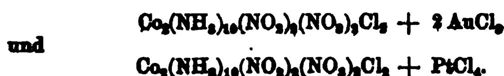
W. Gibbs (3) hatte in einer früheren Abhandlung angegeben, dafs der von Ihm *Flavokobalt* genannte Rest die Formel $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_4$ besäfse und zweiatomig sei. Danach war das Chlorid zusammengesetzt $Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_4Cl_2 + 2\,OH_2$. Gibbs (4) hat jetzt gefunden, dafs diefs Salz vier Atome Wasserstoff weniger enthält, und dafs seine Formel :



$$Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2(NO_3)_2Cl_2$$

(1) Arch. Pharm. [3] 3, 300. — (2) Ann. Chem. Pharm. **166**, 188. — (3) Jahresber. f. 1870, 347. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 330; Sill. Am. J. [3] **6**, 116.

geschrieben werden mufs. Das Salz verliert kein Wasser bei der Temperatur der anfangenden Zersetzung. Gold und Platinsalz verhalten sich ebenso. Sie haben die Formel :



$$Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2(NO_3)_2Cl_2 + 2\,AuCl_3$$

und

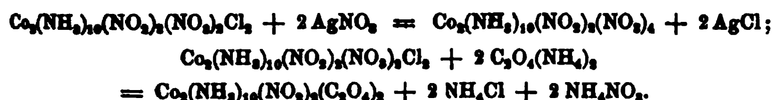
$$Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2(NO_3)_2Cl_2 + PtCl_4.$$

Das Chlorid läfst sich leicht auf die Weise darstellen, dafs man ein Molekül Xanthokobaltnitrat und ein Molekül Xanthokobaltchlorid in heifsem Wasser zusammen löst. Aus der Lösung krystallisirt das Salz in schönen prismatischen Krystallen fast bis auf den letzten Tropfen :



$$Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2(NO_3)_4 + Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2Cl_4 = 2\,Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2(NO_3)_2Cl_2.$$

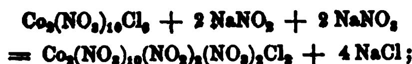
Die früher von G i b b s für Nitrat und Sulfat der Reihe gehaltenen Verbindungen waren unreine Xanthokobaltsalze. Die ziemlich complicirten Gleichungen, die früher für das Verhalten des sogenannten Flavokobaltchlorids gegen $AgNO_3$ und $C_2O_4(NH_4)_2$ gegeben wurden, sind jetzt einfach :



$$Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2(NO_3)_2Cl_2 + 2\,AgNO_3 = Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2(NO_3)_4 + 2\,AgCl;$$

$$Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2(NO_3)_2Cl_2 + 2\,C_2O_4(NH_4)_2$$
$$= Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2(C_2O_4)_2 + 2\,NH_4Cl + 2\,NH_4NO_3.$$

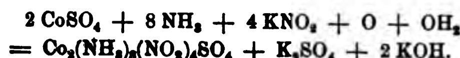
Die Bildung des Flavokobaltchlorids durch die Einwirkung von $NaNO_2$ auf Purpureokobaltchlorid läfst sich erklären durch die Gleichung :



$$Co_2(NO_3)_{10}Cl_6 + 2\,NaNO_2 + 2\,NaNO_3$$
$$= Co_2(NO_3)_{10}(NO_2)_2(NO_3)_2Cl_2 + 4\,NaCl;$$

da das käufliche $NaNO_2$ immer salpetersaures Salz enthält. — Aufserdem hat G i b b s eine neue Reihe von *hexatomigen Kobaltverbindungen* erhalten. Man löst Kobaltsulfat in Wasser, setzt eine Mischung von salpetrigsaurem Kalium und Ammonium hinzu, rührt gut um und läfst das Ganze einige Tage stehen. Die Mischung absorbirt ziemlich schnell Sauerstoff aus der Luft und nach einigen Stunden findet man schöne gelbe Krystalle. Man filtrirt nach einiger Zeit von der braungelben Mutterlauge ab und kocht die Masse auf dem Filtrum mit sehr verdünnter Schwefelsäure. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt

dann das Sulfat $Co_2(NH_3)_8(NO_2)_4SO_4$. Die Bildung erklärt die Gleichung :



$$2\,CoSO_4 + 8\,NH_3 + 4\,KNO_2 + O + OH_2 = Co_2(NH_3)_8(NO_2)_4SO_4 + K_2SO_4 + 2\,KOH.$$

Die Salze dieser neuen Octaminreihe haben eine schöne oraniengelbe Farbe und besitzen eine ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit. Es wurden dargestellt :

Chlorid	$Co_2(NH_3)_8(NO_2)_4Cl_2$;
Bromid	$Co_2(NH_3)_8(NO_2)_4Br_2$;
Nitrat	$Co_2(NH_3)_8(NO_2)_4(NO_3)_2$;
Sulfat	$Co_2(NH_3)_8(NO_2)_4SO_4$;
Platinchlorid	$Co_2(NH_3)_8(NO_2)_4Cl_2 + PtCl_4$;
Aurochlorid	$Co_2(NH_3)_8(NO_2)_4Cl_2 + 2\,AuCl_3$;
Chromat	$Co_2(NH_3)_8(NO_2)_4CrO_4$;
Dichromat	$Co_2(NH_3)_8(NO_2)_4Cr_2O_7$;
Hyperjodid	$Co_2(NH_3)_8(NO_2)_4J_2 + J_4$.

Die Constitution ist wahrscheinlich :



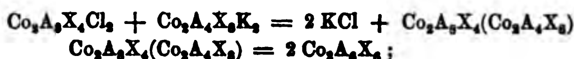
$$\overset{VI}{Co_2}\begin{matrix}(NH_3NO_2)_4 \\ (NH_3.NH_3.Cl)_2.\end{matrix}$$

Kocht man das Chlorid mit verdünnter Salzsäure, so erhält man eine violettrothe Säure, aus welcher sich bald Krystalle von Purporeokobaltchlorid absetzen. — Das früher von L. Erdmann beschriebene Salz $Co_2O_3 \frown 2NH_3 . 3NO_3 + KO, NO_3$ (1) und deren Derivate schreibt Gibbs jetzt :



$$Co_2(NH_3)_4(NO_2)_8K_2,\ Co_2(NH_3)_4(NO_2)_8(NH_4)_2,\ Co_2(NO_3)_4(NO_2)_8Ag_2.$$

Gibbs hat nun gefunden, dafs aus dem Reste $Co_2(NH_3)_4(NO_2)_8$ und den Resten der bekannten Kobaltamine eine Reihe von metameren Verbindungen erhalten werden kann, welche in der anorganischen Chemie wohl isolirt stehen. Es giebt folgende Gleichungen, worin NH_3 durch A und NO_2 durch X bezeichnet ist :

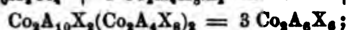


$$Co_2A_8X_4Cl_2 + Co_2A_4X_8K_2 = 2\,KCl + Co_2A_8X_4(Co_2A_4X_8)$$
$$Co_2A_8X_4(Co_2A_4X_8) = 2\,Co_2A_6X_6\,;$$

(1) Alte Atomgewichte.



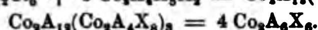
$$Co_2A_{10}X_2Cl_4 + 2\,Co_2A_4X_8K_2 = 4\,KCl + Co_2A_{10}X_2(Co_2A_4X_8)_2$$



$$Co_2A_{10}X_2(Co_2A_4X_8)_2 = 3\,Co_2A_6X_6;$$



$$Co_2A_{12}Cl_6 + 3\,Co_2A_4X_8K_2 = Co_2A_{12}(Co_2A_4X_8)_3 + 6\,KCl$$



$$Co_2A_{12}(Co_2A_4X_8)_3 = 4\,Co_2A_6X_6.$$

Alle diese drei metameren Verbindungen sind krystallinische, fest charakterisirte Salze. Es giebt indessen noch wenigstens zwei andere Verbindungen mit derselben empirischen Formel, eine von Erdmann beschriebene Verbindung $Co_2A_6X_6$ und eine von Gibbs vor einigen Jahren durch Fällen von Luteokobaltchlorid oder -nitrat mit $Co_2X_{12}Na_6$ erhaltene. Sadtler fand darin ein Molekül Wasser, nach Gibbs ist sie wasserfrei. Erdmann's Salz $Co_2(NH_3)_4(NO_2)_8K_2$ bildet mit den organischen Alkaloïden, namentlich Strychnin und Brucin, schön krystallisirte Niederschläge.

E. Gourdon (1) giebt an, dafs *platinirtes Zink* schon von einer mit dem 7000fachen Volum Wasser verdünnten Schwefelsäure angegriffen wird. Bei einem Ueberzug des Zinks mit *Gold, Kupfer, Silber, Zinn, Antimon, Wismuth, Blei* tritt die Wirkung noch ein, wenn die Säure nur mit beziehentlich 5000, 4000, 3500, 1500, 700, 500 oder 400 Volum Wasser verdünnt ist. Ein Ueberzug von *Kobalt, Nickel, Eisen* ist noch wirksamer. Von Kobalt überzogenes Zink wird noch von einer mit 10000 Volum, das von Nickel oder Eisen überzogene Zink noch von einer mit 7000 Volum Wasser verdünnten Schwefelsäure angegriffen. Die Salze eines und desselben Metalles bringen nicht gleich wirksame Niederschläge hervor. Die Chloride wirken besser als die Sulfate und diese besser als die Nitrate. Die wirksamsten Niederschläge geben Lösungen, die mit überschüssigem Ammoniak versetzt sind, und die oben für Kobalt, Nickel, Eisen angegebenen Zahlen beziehen sich auf so erhaltene Niederschläge.

G. J. Warner (2) hat *Doppelsalze* von *Chlorzink* mit *Chlorbaryum* und mit *Chlormagnesium* dargestellt. Sie werden beide durch Auflösen der betreffenden Chloride in einer heifsen

(1) Compt. rend. **76**, 1250; Dingl. pol. J. **209**, 264. — (2) Chem. News **27**, 271 und **28**, 186.

concentrirten Lösung von Chlorzink (spec. Gew. = 1·6) beim Abkühlen erhalten. Das Baryumdoppelsalz $BaCl_2$, $ZnCl_2 + 4 H_2O$ bildet kleine zerfliefsliche Nadeln vom spec. Gew. 2·845, das Magnesiumdoppelsalz $MgCl_2$, $ZnCl_2 + 6 H_2O$ rhombische Prismen und ist ebenfalls sehr hygroskopisch.

J. F. Martenson (1) stellt das zu pharmaceutischen Zwecken jetzt mitunter gebrauchte *übermangansaure Zink* durch Umsetzung von übermangansaurem Silber und Chlorzink dar. 158 Th. übermangansaures Kali werden durch Erhitzen in 500 Th. Wasser gelöst und eine Auflösung von 170 Th. salpetersaurem Silber in 200 Th. Wasser hinzugefügt. Das ausgeschiedene übermangansaure Silber, welches mitunter in schönen, etwa 1/2 Zoll langen, schwarzen, metallglänzenden Krystallen erhalten wurde, wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. 227 Th. dieses Salzes werden dann in heifsem Wasser gelöst, unter Schütteln 68 Th. möglichst neutrales Chlorzink (am besten aus $ZnSO_4$ und $BaCl_2$ erhalten) hinzugefügt und durch Schiefswolle filtrirt. Das Filtrat wird dann auf dem Wasserbade bis zur Dickflüssigkeit eingedampft, worauf die Masse beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das übermangansaure Zink hat eine schwarzbraune, metallglänzende Farbe, ist in Wasser sehr leicht löslich und zerfliefst an feuchter Luft. Erhitzt man es im Glasrohr, so stöfst es einen purpurfarbenen Dampf aus und hinterläfst einen stahlglänzenden porösen Rückstand. Erhitzt man es auf Platinblech, so beschlägt sich dasselbe mit einem schön blauen und gelben kreisförmigen Anfluge. Die wässerige Lösung läfst sich ohne Zersetzung lange Zeit aufbewahren. Ein käufliches, von Dorvault bezogenes Präparat roch intensiv nach Chlor, löste sich anfangs gut in Wasser, in kurzer Zeit entfärbte sich jedoch die Lösung und es schied sich ein brauner Niederschlag ab.

B. Renault (2) hat durch *Einwirkung* von *Phosphordampf* auf zur Rothgluth erhitztes *Zink, Zinkoxyd* oder *Zinkcarbonat*

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1873, 66. — (2) Compt. rend. **76**, 283.

neben dem schon früher dargestellten Zn_3P_2 eine Verbindung ZnP_2 in gelben, braunen oder rothen feinen Krystallnadeln erhalten, welche bei vorsichtigem Erhitzen alle roth werden.

H. B. Cornwall (1) hat in *Zinkblenden* von W. Ossipee, New Hampshire, Silver Hill, North Carolina, Prince's Bay, Lake Superior, Alpine Co, Colorado und Roxburg, Connecticut, eine beträchtliche Menge *Indium* mittelst des Spectroskops entdeckt.

C. Röfsler (2) hat den *Indiumammoniumalaun* $NH_4In(SO_4)_2 + 12H_2O$ in gut ausgebildeten regulären Octaëdern erhalten. 1 Th. Wasser löst bei 16° die doppelte, bei 30° ungefähr die 4fache Menge des Alauns. In Alkohol ist das Salz unlöslich, schmilzt schon bei 36° und daher kommt es, dafs es beim Zerreiben im Mörser kein trockenes Pulver, sondern eine teigige Masse bildet, indem es durch die beim Reiben hervorgebrachte Wärme theilweis schmilzt; gleichzeitig scheidet sich ein wasserärmeres Salz aus. Bringt man eine Lösung des Alauns bei 36° zum Krystallisiren, so erhält man die Verbindung $NH_4In(SO_4)_2 + 4H_2O$. Auch von Kalium und Natrium liefsen sich analoge Doppelsalze erhalten, während die Salze mit $12H_2O$ nicht dargestellt werden konnten. Beim Kochen einer verdünnten Lösung von $KIn(SO_4)_2 + 4H_2O$ scheidet sich ein weifses Pulver von der Zusammensetzung $(InO)_3K(SO_4)_2 + 3H_2O$ aus. Aehnlich verhalten sich die anderen Doppelsalze.

E. Reichardt (3) hebt das Schädliche der Anwendung *kupferner Röhren für Wasserleitungen* hervor. Das Wasser einer solchen Leitung enthielt im Jahre 1859, kurze Zeit nach der Einrichtung, auf 1 Million Theile 7·2 Th. Kupfer und im Jahre 1872 noch in der gleichen Menge Wasser 0·8 Th. Kupfer. Bei dem Waschen mit Seife färbt das Wasser die letztere sichtbar grünlich.

F. Stolba (4) hat die Beobachtung gemacht, dafs wenn

(1) Chem. News **28**, 28; Am. Chemist (1873) **3**, 242. — (2) J. pr. Chem. [2] **7**, 14; N. Arch. ph. nat. **47**, 238. — (3) N. Rep. Pharm. **22**, 680; Dingl. pol. J. **210**, 301. — (4) Ber. d. königl. böhm. Ges. d. Wissensch., 7. Nov. 1873.

man einen grofsen *Kupfervitriolkrystall* mit spiegelnden Flächen in der Art einem polirten Platin- oder Stahlblech oder Stanniol, am besten bei directem Sonnenlichte, nähert, dafs die vom Kupfervitriol reflectirten Strahlen das Blech treffen, die betreffende Stelle von der Farbe des Kupfers erscheint.

E. Reichardt (1) theilte eine von Kaiser ausgeführte Analyse einer in der Gegend von Danzig gefundenen *antiken Bronze* (Bruchstücke von Ringen, jedenfalls Schmuckgegenstände) mit :

Zinn	5·591
Silber	Spuren
Eisen	0·363
Blei	0·041
Zink	1·388
Kupfer	92·638.

Das spec. Gew. der Bronze war = 7·12.

B. Renault (2) hat durch Einwirkung von *Phosphordampf* auf zur Rothgluth erhitztes *Cadmium, Cadmiumoxyd* oder *Cadmiumcarbonat zwei Phosphide* Cd_3P_2 oder CdP_2 erhalten. Ersteres hat das metallische Aussehen wie die entsprechende Zinkverbindung (siehe S. 274) und ist in verdünnten Säuren unter Entwicklung nicht selbst entzündlichen Phosphorwasserstoffs löslich. Das Phosphid CdP_2 bildet kleine rothe Krystalle, zuweilen auch indigoblaue Lamellen und wird durch kochende Salzsäure unter Entwicklung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff und Bildung von unterphosphoriger Säure, Chlorcadmium und einem schön gelben phosphorhaltigen Körper (vielleicht P_4OH) (3) zersetzt.

G. Brigel (4) bespricht das *Blei* und den Einflufs, welchen die *Verunreinigungen* desselben auf die technische Verwerthung des Metalles ausüben.

A. Vogel (5) beschreibt den Fall einer *spontanen Zersetzung einer Bleilegirung.* Einige Münzabgüsse der kgl. Uni-

(1) N. Rep. Pharm. **22**, 684. — (2) Compt. rend. **76**, 283. — (3) Vgl. diesen Ber. S. 223. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 191. — (5) N. Rep. Pharm. **22**, 471.

versität zu München von dunkler, beinah schwarzer Farbe, waren an einigen Stellen mit Oxydationsexcrescenzen behaftet, bei anderen war die Veränderung schon so weit vorgeschritten, daſs das Metall zu einem groben Pulver zwischen den Fingern zerbröckelt werden konnte. Dabei hatte der Abguſs die flache Form verloren und ergab sich nach einer Seite hin gekrümmt. Unter dem Mikroskope zeigte sich selbst der frische Bruch der Fragmente durch und durch von grauer Farbe, mit eingestreuten metallisch glänzenden Flittern. Offenbar war die Zersetzung in allen Fällen von einem bestimmten Punkte ausgegangen und hatte sich von da durch die übrige Masse verbreitet. Die Analyse ergab bei verschiedenen Abgüssen : 1) Blei 66, Wismuth 34. 2) Blei 86, Wismuth 14. 3) Blei 88, Wismuth 12. Bei Behandlung der zu Pulver zerfallenen Stellen mit Essigsäure löste sich ein Theil (etwa 20 bis 30 Proc.) unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure. In Lösung war dann Wismuth sowohl als Blei. Vielleicht ist die bekannte Krystallisationsneigung des Wismuths ein Hauptgrund dieser Zersetzung.

Dumas (1), E. de Beaumont (2), Belgrand (3), Buillaud (4), Berthelot (5), Fordos (6), Laval (7), Bobierre (8), Champouillon (9), Marais (10) haben sich mit der *Einwirkung von Wasser auf Blei* beschäftigt, ohne dem schon früher hierüber Bekannten etwas wesentlich neues hinzuzufügen.

Auch R. Christison (11) hat sich mit der *Wirkung von Wasser auf Blei* beschäftigt. Er bestätigt, daſs reines Wasser das Blei am meisten angreift, während dieſs bei einem Gehalt an Salzen viel weniger der Fall ist.

A. Vogel (12) hat durch C. Bernhart *rothe Oblaten auf Blei* untersuchen lassen. Bei einem Versuch ergaben 20 Stück

(1) Compt. rend. **77**, 1054. — (2) Compt. rend. **77**, 1055. — (3) Compt. rend. **77**, 1055. — (4) Compt. rend. **77**, 1062. — (5) Compt. rend. **77**, 1063. — (6) Compt. rend. **77**, 1099; Bull. soc. chim. [2] **20**, 482 u. 484. — (7) Compt. rend. **77**, 1271. — (8) Compt. rend. **77**, 1272. — (9) Compt. rend. **77**, 1273. — (10) Compt. rend. **77**, 1529. — (11) Chem. News **28**, 15. — (12) N. Rep. Pharm. **22**, 394.

solcher Oblaten (im Gewicht 4 g) 0·482 g schwefelsaures Blei, entsprechend 0·341 g Mennige, bei einem zweiten dieselbe Zahl rother Oblaten 0·504 g schwefelsaures Blei, entsprechend 0·380 g Mennige. Die untersuchte Sorte rother Oblaten enthielt also durchschnittlich 9 Proc. Mennige.

H. C. Dibbits (1) hat *die Löslichkeit des schwefelsauren Blei's in einer Lösung von essigsaurem Natron* bestimmt. 100 Th. Wasser lösen, wenn darin enthalten ein Tropfen Essigsäure und

2·05 Th. essigs. Natron	0·054 Th. $PbSO_4$.
8·2 „ „ „	0·900 „ „
41·0 „ „ „	11·200 „ „

Die Temperatur scheint dabei wenig Einflufs zu haben. Die Solution wird sowohl durch Schwefelsäure, wie durch essigsaures Blei niedergeschlagen. Vermischt man die Lösung mit dem siebenfachen Volum Weingeist von 92 Proc., so scheidet sich wasserfreies Natronsulfat und Bleisulfat aus. Der Niederschlag enthielt einmal 89·4 Proc. Na_2SO_4 und 10·6 Proc. $PbSO_4$, ein andermal 96·0 Na_2SO_4 und 4·0 $PbSO_4$. Auch in *essigsaurem Mangan, -Zink, -Nickel und -Kupfer* löst sich das Bleisulfat, jedoch nicht in *essigsaurem Quecksilber und essigsaurem Silber. Essigsaurer Baryt* setzt sich mit schwefelsaurem Bleioxyd bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in essigsaures Bleioxyd und schwefelsauren Baryt um. Das Umgekehrte findet nicht statt.

E. Duvillier (2) hat die *Einwirkung von kochender concentrirter* und von in verschiedenen Verhältnissen *verdünnter Salpetersäure auf chromsaures Blei* untersucht. Durch Behandeln von chromsaurem Blei mit etwa dem doppelten Gewicht kochender concentrirter Salpetersäure gehen 98·79 Proc. Chromsäure und nur 1·21 Proc. Bleioxyd in Lösung, das übrige Blei wird als salpetersaures Blei krystallinisch abgeschieden. Setzt man zu einer solchen Lösung mehr Wasser, so wird wieder alles Blei in $PbCrO_4$ zurückverwandelt. In Bezug auf die von Duvillier

(1) Dingl. pol. J. **210**, 475; Bull. soc. chim. [2] **20**, 258. — (2) Ann. chim. phys. [4] **30**, 204; Compt. rend. **76**, 1353.

hierauf gegründete Methode der Bleibestimmung im käuflichen Chromgelb verweisen wir auf den analytischen Theil dieses Berichtes.

F. Field (1) giebt an, dafs beim Zusatz von *essigsaurem Kupfer* zu concentrirter Kochsalzlösung oder von *Bleilösung* zu einer Lösung von Chlornatrium und essigsaurem Alkali ein Niederschlag entsteht. Beim Erwärmen einer Lösung von essigsaurem Kupfer, welche auch nur $^1/_{1000}$ Th. Salz enthält, mit Chlornatrium entsteht *unlösliches Kupferoxychlorid.* Bringt man *salzsaures Anilin* zu einer *Bleisalzlösung,* so fällt Chlorblei nach längerem Stehen nadelförmig aus, beim nachherigen Zusatz von Kochsalzlösung dagegen schuppig krystallinisch. Auch die Löslichkeit von Chlorblei und Bleisulfat in chlornatriumhaltigem Wasser zeigt eigenthümliche Erscheinungen.

P. Hautefeuille (2) hat durch Erhitzen eines Gemisches von reiner *Vanadinsäure* mit einem grofsen Ueberschufs von *Bleiglätte* und *Chlorblei* ein *Chlorovanadat* in den Formen des natürlichen Vanadinits erhalten. Die meisten anderen Chloride werden durch Erhitzen mit Vanadinsäure zersetzt; mit *Chlorcalcium* bildete sich dagegen ein Chlorovanadat, welches mit Wagnerit isomorph war. Diese Verbindung ist eine weitere Bestätigung der Roscoe'schen Formel der Vanadinsäure.

Th. Carnelly (3) hat die *Vanadate des Thalliums* untersucht. Im Allgemeinen unterscheiden sich dieselben scharf von den Phosphaten der Alkalimetalle und des Thalliums und schliefsen sich an die Vanadate des Silbers und Bleis an. *Thalliumorthovanadat* Tl_3VO_4 bildet sich beim Zusammenschmelzen von drei Molekülen Thalliumcarbonat mit einem Moleküle Vanadinpentoxyd. Man darf dabei nicht zu stark erhitzen, indem sich sonst leicht etwas Thallium verflüchtigt. Die geschmolzene Masse hat eine rothe Farbe und giebt zerrieben ein hellbraunes Pulver. Das Salz hat bei 17° das spec. Gew. 8·6

(1) Chem. Soc. J. [2] **11**, 575. — (2) Compt. rend. **77**, 896. — (3) Ann. Chem. Pharm. **166**, 155; Chem. Soc J. [2] **11**, 328.

und ist nur wenig löslich in Wasser, obgleich es das löslichste der Thalliumvanadate ist. Bei 15° löst sich 1 Thl. in 999 Th. H_2O, bei 100° 1 Th. in 574 Th. H_2O. *Thalliumpyrovanadat*, $Tl_4V_2O_7$. Mischt man kalte Lösungen von Thalliumsulfat und Natriumorthovanadat, so bildet sich kein Thalliumorthovanadat, sondern man erhält einen hellgelben Niederschlag von Thalliumpyrovanadat und die Lösung wird stark alkalisch:



$$2\,Tl_2SO_4 + 2\,Na_3VO_4 = Tl_4V_2O_7 + 2\,(Na_2SO_4) + Na_2O.$$

Dasselbe Salz bildet sich, wenn man zwei Moleküle Thalliumcarbonat mit einem Moleküle Vanadinpentoxyd zusammenschmilzt. Auch durch Zusammenschmelzen von 2 Mol. Thalliumcarbonat mit einem Mol. Thalliumoctovanadat (s. weiter unten) wird es erhalten:



$$2\,Tl_2CO_3 + Tl_{12}V_8O_{26} = 4\,Tl_4V_2O_7 + 2\,CO_2.$$

Thalliumpyrovanadat ist ein hellgelbes oder rahmfarbiges Pulver; das gefällte hat bei 18·5° das spec. Gew. 8·21, das durch Schmelzen erhaltene 8·812 bei derselben Temperatur. 1 Th. des Salzes löst sich bei 14° in 4996 Th., bei 100° in 3840 Th. H_2O. *Thalliumoctovanadat* $Tl_{12}V_8O_{26}$. Man kocht eine Lösung von Natriumpyrovanadat und fügt zu der wieder erkalteten Lösung so lange eine kalte Lösung von Thalliumsulfat, als noch ein Niederschlag entsteht. Das Salz hat zuerst grofse Aehnlichkeit mit Chlorsilber, verwandelt sich aber beim Stehen, besonders wenn man den Niederschlag umrührt, in ein feines dichtes gelbes Pulver. Das Filtrat enthält freies Aetznatron, man hat daher die Gleichung:



$$6\,Tl_2SO_4 + 4\,Na_4V_2O_7 = Tl_{12}V_8O_{26} + 6\,Na_2SO_4 + 2\,Na_2O.$$

Spec. Gew. = 8·59 bei 17·5°. 1 Th. des Salzes löst sich bei 14° in 3406, bei 100° in 3533 Th. Wasser. Dieses Salz entspricht dem Natriumoctophosphat $P_8Na_{12}O_{26}$ von Henneberg und Fleitmann. Das entsprechende *Natriumvanadat* bildet sich durch Zusammenschmelzen von sechs Molekülen Natriumcarbonat mit vier Molekülen Vanadinpentoxyd. Durch Auflösen der Schmelze in Wasser, Eindampfen bis zur Syrupdicke und längerem Stehen erhält man es als krystallinische, in kaltem Wasser nur schwierig wieder lösliche Masse. In einem Falle hatte es die Zusammen-

setzung $Na_{12}V_8O_{26} + 12H_2O$, in einem anderen $Na_{12}V_8O_{26} + 4H_2O$. Thalliumsulfat fällt aus der Lösung dieses Salzes mit dem auf andere Weise dargestellten identisches Thalliumoctovanadat, Silbernitrat fällt dunkelgelbes Silberoctovanadat $Ag_{12}V_8O_{26}$. Spec. Gew. 5·67 bei 18°; 1 Th. löst sich bei 14° in 21414, bei 100° in 13617 Th. Wasser. Bildet sich nicht durch Fällung einer gekochten Lösung von Natriumpyrovanadat mit Silbersalz. Man erhält so nur *Silberpyrovanadat* $Ag_4V_2O_7$. *Thalliumdekavanadat* $Tl_{12}V_{10}O_{31}$ wurde erhalten durch Zusatz von Thalliumsulfat zu einer gekochten und wieder erkalteten Lösung von Natriumpyrovanadat, welches einen Ueberschuſs von Vanadinpentoxyd enthielt. Es bildet sich zuerst ein weiſser Niederschlag, welcher auf Zusatz von mehr Thalliumsulfat hellgelb wird. Das Filtrat enthält freies Aetznatron. Das Salz, welches dem von Henneberg und Fleitmann dargestellten Natriumdecaphosphat $Na_{12}P_{10}O_{31}$ entspricht, ist ein hellgelbes Pulver mit dem spec. Gew. 7·86 bei 17°. 1 Th. des Salzes löst sich bei 11° in 9372 Th., bei 100° in 3366 Th. Wasser. *Thalliummetavanadat* $TlVO_3$ erhält man durch Zusammenschmelzen gleicher Mol. Thalliumcarbonat und Vanadinpentoxyd; es verflüchtigt sich dabei kein Thalliumcarbonat wie bei der Darstellung des Ortho- und Pyrosalzes. Schuppig krystallinische Masse von dunkler Farbe, die ein schiefergraues Pulver giebt. Spec. Gew. 6·019 bei 17°. 1 Th. löst sich bei 11° in 11534 Th., bei 100° in 4756 Theilen Wasser. *Thalliumtetrakaidekavanadat* $Tl_{12}V_{14}O_{41}$. Fällt man eine Lösung von Ammoniummetavanadat mit Thalliumsulfat, so bildet sich erst ein gelblicher Niederschlag, der nach und nach dunkler wird und sich beim Stehen in ein schmutzig weiſses krystallinisches Pulver verwandelt, welches auf Zusatz von mehr Thalliumsulfat oder auch von selbst nach einiger Zeit eine röthliche Farbe annimmt. Dasselbe ist kein Thalliummetavanadat, sondern hat obige Zusammensetzung. Dasselbe Salz wird erhalten durch Zusatz eines Ueberschusses von Thalliumsulfat zu einer Lösung des Decavanadats. Die beschriebenen Thalliumvanadate bilden eine fortlaufende Reihe, von denen jedes Glied ein Molekül Vanadinpentoxyd mehr enthält, als das vorhergehende.

F. Stolba (1) wendet zur *Abscheidung von Thallium* aus dem Flugstaube der Schwefelsäurefabriken eine Methode an, welche sich auf *die Bildung von Thalliumalaun* gründet. Der Flugstaub wurde vermittelst eines groben Siebes zunächst von den beigemengten Ziegel-, Mörtel- und Thonstücken gesondert und partienweise mit Wasser ausgekocht, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert worden war. Der Brei wurde auf ein passendes grobes Filter gebracht und daselbst nach dem Abtropfen unter fleifsigem Umrühren mit heifsem Wasser vollständig ausgesüfst. Die Waschwasser dienten nach dem Ansäuern zum Auskochen einer frischen Partie u. s. w. Das erste ziemlich concentrirte Filtrat wurde in sehr flachen Schalen bis zum Krystallisationspunkte eingedampft, wobei sich beim Erkalten grofse und schöne röthlich gefärbte Krystalle von Thallium-Thonerde-Eisenalaun absetzten. Die Mutterlauge, nach Zusatz von etwas schwefelsaurer Thonerde nochmals abgedampft, gab noch eine kleine Menge gemischter Alaune. Die letzten Mutterlaugen, sowie das Spülwasser der Krystalle enthielt nur noch sehr wenig Thallium. Die Krystalle des rohen Thalliumalauns wurden aus mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser zweimal umkrystallisirt, wodurch ein Alaun erhalten wurde, der mit reinem Zink und etwas Schwefelsäure versetzt, reines Thallium lieferte und mit reiner Salzsäure reines Chlorthallium gab. Man kann auch zuerst in bekannter Art rohes Chlorthallium darstellen, dieses mit Schwefelsäure zunächst in Sulfat und dann mit schwefelsaurer Thonerde in Thalliumalaun überführen.

F. Stolba (2) stellt auf folgende Weise *Zinnkrystalle* dar. Man überzieht die Aufsenseite einer Platinschale oder eines Platintiegels der Art mit geschmolzenem Wachs oder Paraffin, dafs ein kleiner Theil des Bodens frei bleibt, stellt die Schale mit der metallischen Fläche auf ein Stück amalgamirten Zinks, welches sich in einer gröfseren Schale von Porcellan oder einem

(1) Ber. der königl. böhm. Ges. d. Wissensch., 7. Nov. 1873. — (2) Ber. der königl. böhm. Ges. d. Wissensch., 7. Nov. 1873.

Becherglase befindet, und füllt die Platinschale vorsichtig mit einer verdünnten und nicht zu sauren Lösung von Zinnsalz, die Porcellanschale mit Wasser, dem etwa $^1/_{20}$ Salzsäure zugesetzt worden war. Beide Flüssigkeiten müssen knapp über der Platinschale eine Fläche bilden, was durch vorsichtigen Zusatz von Wasser mittelst einer Pipette leicht zu erreichen ist. Es scheiden sich so auf dem Boden der Platinschale sehr schöne zusammenhängende Krystallaggregate galvanisch aus, deren Länge stellenweise den Durchmesser der Platinschale erreicht.

C. Wittstein (1) macht darauf aufmerksam, dafs die *Zinnkapseln,* welche zum Verschlufs von Glasflaschen, in welchen Mineralwässer, Biere, Weine, Liqueure, Senf u. s. w. verkauft werden, häufig nicht aus Zinn, sondern aus *nur etwas zinnhaltigem Blei* bestehen. Die Analyse ergab bei Metallkapseln einer Flasche

Champagner	Liqueur	Senf	Mineralwasser	Bier	Bier
90·13	91·33	92·4	93·1	94·2	99·4 Proc. Blei.

Auch Zinnfolie, wie sie zum Einwicklen von Käse dient, ergab sich öfter als bleihaltig.

A. Terreil (2) giebt in Bezug auf die *Darstellung des Kermes* an, dafs reines kohlensaures Kali (durch Fällen einer Lösung von reinem schwefelsaurem Kali durch Aetzbaryt und Einleiten von Kohlensäure erhalten) in wässeriger Lösung auf *Antimonsulfür* nicht einwirkt. Da kohlensaures Kali, welches aus Weinstein oder doppeltkohlensaurem Kali dargestellt ist, Kermesbildung bewirkt, so nimmt Terreil an, dafs dieses noch geringe Mengen von kohlensaurem Natron enthält und schlägt Kermesbildung auf nassem Wege als Nachweis geringer Mengen von kohlensaurem Natron vor. Auf trockenem Wege wird dagegen bei Anwendung von kohlensaurem Kali mehr Kermes, als bei Anwendung von kohlensaurem Natron erhalten. Kalk-

(1) Dingl. pol. J. **208**, 341. — (2) Compt. rend. **77**, 1500.

milch wirkt auf Antimonsulfür nur wenig, Baryum- und Strontiumhydroxyd gar nicht ein.

C. Mehu (1) stellt auf folgende Weise ein *arsen- und schwefelfreies Wismuth* dar. Das zu reinigende Metall wird in einem Kessel mit grofser Oberfläche beträchtlich über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so dafs sich etwa ein Viertel desselben oxydirt. Die erkaltete Masse wird dann gepulvert, mit kohlensaurem, sulfatfreiem Kali (ungefähr ein Viertel vom Gewicht des ursprünglichen Metalls), Kohle und getrockneter Seife gemischt, in einen Tiegel gebracht der ungefähr fünfsechstel dadurch gefüllt wird, mit Holzkohle bedeckt und das Ganze eine Stunde lang einer Rothglühhitze ausgesetzt. Das so erhaltene Metall ist zunächst noch kaliumhaltig; es wird an der Luft feucht und entwickelt mit Wasser, besonders heifsem, viel Wasserstoff. Es wird deshalb noch einmal an der Luft geschmolzen, wodurch alles Kalium zu Kali oxydirt wird, indem sich auf der Oberfläche des geschmolzenen Wismuths ein weifser Ueberzug bildet.

Rieckher (2) bespricht das *Bismuthum subnitricum* der Ph. Germanica und das *Bismuthum carbonicum* der künftigen Ph. Europ.

C. G. de Laval (3) hat die schon bekannten und von Roscoe (4) genau untersuchten *Wolframverbindungen* : WCl_6, WCl_5, WCl_4O und WCl_2O_2 von neuem dargestellt und analysirt.

L. Paul Liechti und B. Kempe (5) haben auf Veranlassung von Lothar Meyer *die Chloride des Molybdäns* untersucht. Zur Darstellung der reinen Chloride ist es vor Allem nothwendig, mit völlig sauerstofffreiem Metall zu operiren und auch den Zutritt der Luft völlig auszuschliefsen. Am Zweckmäfsigsten glüht man zuerst die Molybdänsäure im Wasserstoffstrome im Tiegel, füllt die erhaltene Masse in ein Por-

(1) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 341. — (2) N. Jahrb. Pharm. **39**, 133; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **22**, 544. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1464 (Corresp.). — (4) Jahresber. f. 1872, 263. — (5) Ann. Chem. Pharm. **169**, 344; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 991.

cellanrohr und glüht nun von neuem, aber sehr heftig im Wasserstoffstrom. Das so erhaltene noch nicht oxydfreie Metall wird schliefslich zur vollständigen Reinigung in einem Strom trockener Salzsäure erhitzt, wodurch alle Oxydationsstufen unter Bildung der von Debray (1) entdeckten Molybdänsalzsäure entfernt werden. *Molybdänpentachlorid* $MoCl_5$. Es ist nicht, wie Blomstrand angegeben $MoCl_4$, sondern, wie schon Debray angegeben, $MoCl_5$ zusammengesetzt. Es bildet sich, wenn auf oben angegebene Weise gereinigtes Metall in trockenem und luftfreiem Chlor erhitzt wird. Rein schwarzer, nach dem Schmelzen strahlig krystallinischer Körper, bei gelinder Hitze schmelzbar und im Chlorstrom unverändert sublimirbar. Hat derselbe, wie ihn Debray beschreibt, einen grünlichen Schimmer, so war bei der Darstellung die Luft nicht vollständig ausgeschlossen und die Verbindung enthält etwas eines prachtvoll grünen Oxychlorids. Beim Erhitzen an der Luft zersetzt sich das Pentachlorid in weifses Molybdänacichlorid MoO_2Cl_2. Beim Liegen an der Luft wird es rasch blaugrün und zerfliefst nach und nach zu einer braunen Flüssigkeit. Mit wenig Wasser übergossen, verwandelt es sich unter Zischen in eine braune Lösung, die auf Zusatz von mehr Wasser farblos wird. Mit wenig absolutem Alkohol erhält man ohne Zischen eine prachtvoll dunkelgrüne Lösung, die an der Luft bald eine braune Farbe annimmt. In absolutem Aether löst sich das Pentachlorid ohne Zischen zu einer grünen Flüssigkeit, in Salzsäure unter heftiger Erwärmung und Salzsäureentwickelung mit smaragdgrüner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung dunkelbraun, dann orangeroth und gelb. *Molybdäntrichlorid* $MoCl_3$. Bildet sich durch mäfsiges Erhitzen des Pentachlorids (auf etwa 250°) im Wasserstoffstrom. Zur völligen Reinigung mufs man zuletzt etwas Pentachlorid im CO_2strom darüber weg sublimiren. Dunkelbraunrothes, amorphes, dem rothen Phosphor täuschend ähnliches Pulver, oder wenn es sich an die Glaswand anlegt kupferrothe, manchmal

(1) Jahresber. f. 1858, 158.

etwas dunklere dünne Lamellen. An der Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, beim Erhitzen bildet sich zuerst ein weifses wolliges Sublimat, dann wenig braunrothe und schliefslich prachtvoll dunkelblaue Dämpfe, während unreines Dichlorid zurückbleibt. In Wasser ist es unlöslich und wird von demselben in der Kälte nicht verändert, beim Kochen wird es nach und nach unter Bräunung des Wassers zersetzt; Natronlauge fällt dann braunes Hydroxyd. Von absolutem Alkohol wird es mit röthlicher Farbe spurenweis gelöst. Salzsäure greift es selbst beim Kochen nicht an, Salpetersäure löst es namentlich beim Erhitzen mit Leichtigkeit. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schön blauer Farbe, die beim Erhitzen smaragdgrün wird. Ammoniak zersetzt es beim Erhitzen lebhaft und verwandelt es in ein braunschwarzes Pulver, welches nach dem Auswaschen noch stickstoffhaltig ist. *Molybdäntetrachlorid* $MoCl_4$. Erhält man durch Erhitzen des Trichlorids in einer Kohlensäureatmosphäre bis zur schwachen Rothgluth. Das Trichlorid wird dabei in zurückbleibendes Dichlorid und sublimirendes Tetrachlorid zersetzt:



$$Mo_2Cl_6 = MoCl_2 + MoCl_4.$$

Das Tetrachlorid verflüchtigt sich als ein intensiv gelber Dampf, der von der Kohlensäure sehr weit fortgerissen wird. Es ist gegen Luft ganz so empfindlich wie das Pentachlorid. Selbst in trockener Kohlensäure verändert es sich leicht und ist in einem Kohlensäurestrom nicht unverändert flüchtig, sondern zerfällt in Trichlorid und Pentachlorid, von welchem das letztere bei stärkerem Erhitzen wieder in Tetrachlorid und Dichlorid zerfällt:



$$2\,MoCl_4 = Mo_2Cl_8 = MoCl_5 + MoCl_3;$$



$$2\,MoCl_3 = Mo_2Cl_6 = MoCl_4 + MoCl_2.$$

Beim Erhitzen im offenen Röhrchen bildet sich durch den Einflufs des Sauerstoffs und der Feuchtigkeit der Luft unter Entweichen von Chlor und Salzsäure $MoO_3H_2Cl_2$ und MoO_2Cl_2. Mit wenig Wasser zischt es und löst sich auch in mehr Wasser nur theilweise mit brauner Farbe. *Molybdändichlorid* $MoCl_2$. Wird durch Erhitzen des Trichlorids, Erwärmen des Rückstandes mit

verdünnter Salpetersäure und Auswaschen mit Wasser als intensiv gelbes Pulver erhalten. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unveränderlich; an der Luft erhitzt bildet es ein weifses wolliges Sublimat, während schwarzes Oxyd zurückbleibt, das nach längerem Glühen sich als Molybdänsäure verflüchtigt. In Alkohol und Aether ist es unzersetzt löslich. Salzsäure löst das Dichlorid in der Wärme mit Leichtigkeit und aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung mit Wasser in langen glänzenden gelben Nadeln, welche nicht, wie Blomstrand angiebt, $MoCl_2, H_2O$, sondern $2 MoCl_2, 3 H_2O$ zusammengesetzt ist. Die Verbindung ist in reinem Wasser unlöslich, giebt aber an dasselbe etwas Salzsäure ab. Bei wiederholter Behandlung wird der Rückstand mehr und mehr bräunlich, während fort und fort Salzsäure austritt, und zuletzt dunkelbraun. Bei 100° verlieren die Krystalle zwei Drittel ihres Wassergehaltes, während Mo_2Cl_4, H_2O zurückbleibt.

Lothar Meyer (1) hat aus den Analysen der Chloride des Molybdäns von Liechti und Kempe das *Atomgewicht des Molybdäns* neu berechnet. Es ergab sich aus drei Berechnungen zu 95·92, 95·75, 95·94, im Mittel also zu 95·86. Diese Zahl stimmt mit den früher von Dumas (2) und Debray (3) gefundenen gut überein.

Die von Blomstrand (4) mitgetheilten Untersuchungen A. Atterberg's über *Molybdänverbindungen* sind schon im vorigen Bericht S. 260 besprochen.

J. Meyer (5) hat gefunden, dafs *Ammoniakgas die schädlichen Wirkungen der Quecksilberdämpfe* aufzuheben vermag. Man braucht nur jeden Abend nach Beendigung der Arbeit einen halben Liter käufliche Ammoniakflüssigkeit auf den Boden der Werkstätte zu verbreiten.

P. Yvon (6) beschreibt *krystallisirtes Quecksilberjodür*. Es

(1) Ann. Chem. Pharm. **169**, 360. — (2) Ann. chim. phys. **113**, 28. — (3) Jahresber. f. 1868, 225. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1464 (Corresp.). — (5) Compt. rend. **76**, 648; Dingl. pol. J. **207**, 492. — (6) Compt. rend. **76**, 1607.

bildet sich, wenn man einen Ballon erhitzt, auf dessen Boden sich Quecksilber befindet und in dessen Mitte ein Jod enthaltendes Röhrchen aufgehängt ist. Die Krystalle enthalten dann noch überschüssiges Quecksilber, welches sich aber durch Waschen mit verdünnter Salpetersäure entfernen läfst. Besser werden sie durch Erhitzen von Jod und Quecksilber in entsprechendem Verhältnifs in einer Retorte im Sandbade erhalten, wobei die Temperatur 250° nicht übersteigen darf. Es setzen sich dann in dem oberen Theil der Retorte schön rothe Krystalle von ziemlicher Gröfse an, welche beim Erkalten gelb werden. Ihre Form gehört dem orthorhombischen System an. Beim Erwärmen auf 70° werden sie roth, diese Farbe wird bis 220° dunkler (granatroth) und geht beim Erkalten wieder in die gelbe über. Das Jodür verhält sich also gerade umgekehrt wie das Jodid. Beim vorsichtigen Erhitzen auf 190° sublimirt das Jodür unzersetzt, bei 220° wird es weich, schmilzt bei 290° zu einer schwarzen Flüssigkeit und siedet bei 310°. Erhitzt man es dagegen plötzlich, so zerfällt es in metallisches Quecksilber und einen hellgelben Körper, welcher sauerstoffhaltig und vielleicht $Hg_{13}O_6J_{14} = 6HgO + 7HgJ^2$ zusammengesetzt ist.

J. Lefort (1) stellt ein völlig *jodidfreies Quecksilberjodür* durch Fällen einer Auflösung von essigsaurem Quecksilberoxydul in einer wässerigen Lösung von Natriumpyrophosphat durch Jodkalium dar. 60 g Natriumpyrophosphat werden in 300 g warmem destillirtem Wasser gelöst und 30 g Mercuroacetat hinzugefügt. Das Pyrophosphat mufs hierzu ganz rein sein, indem sonst etwas Quecksilber ausfällt und Oxydsalz in Lösung geht. Die Flüssigkeit wird dann mit einer wässerigen Lösung von 30 g Jodkalium versetzt. Das ausfallende Quecksilberjodür hat erst eine braungrüne, dann eine grüne Farbe, wie Chromoxyd, und wird zuletzt gelbgrün.

F. R. Williams (2) zieht zur *Darstellung jodidfreien Quecksilberjodürs* das rohe, durch Zusammenreiben von Jod und

(1) Pharm. J. Trans. [3] **8**, 823. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **8**, 1015.

Quecksilber im entprechenden Verhältniſs dargestellte Jodür mit einer Lösung von Chlornatrium (statt wie gewöhnlich mit Alkohol) aus, in welcher sich alles gebildete Jodid löst. Zur Darstellung von *Quecksilberjodid* fällt Williams eine Lösung von Sublimat und Chlorammonium in Wasser (4 Th. Sublimat, 2 Th. Chlorammonium) mit Jodkalium (5 Th.) und verdünnt die Flüssigkeit dann noch mit mehr Wasser. Durch den Zusatz von Chlorammonium wird die Löslichkeit des Sublimats erhöht, so daſs man keine so groſsen Mengen von Flüssigkeit erhält.

B. Renault (1) theilt mit, daſs die von Ihm angegebene (2) *reducirende Wirkung von Wasserstoff auf Silbersalze* nicht dem Wasserstoff eigenthümlich sei, sondern durch geringe Beimengungen desselben von Antimon-, Arsen-, Silicium- oder Phosphorwasserstoff veranlaſst wurde.

F. Field (3) theilt die Analyse eines *natürlichen brüchigen Silbers* aus Bolivia mit. Es bestand aus :

Silber	78·12	Proc.
Chlorsilber	12·01	„
Eisenoxyd	9·34	„
Kobalt	0·40	„

Graeger (4) gewinnt das *Silber* aus *unbrauchbar gewordenen Cyansilberbädern* durch Reduction mittelst Traubenzucker wieder, nachdem Er das vorher vorhandene Cyankalium durch Eisenvitriol in Ferrocyankalium umgewandelt hat. Man erwärmt das unbrauchbar gewordene und durch Absetzen geklärte Silberbad in einem groſsen eisernen Kessel, versetzt so lange mit Eisenvitriol, bis ein schwacher, beim Umrühren nicht wieder verschwindender Niederschlag entsteht, erhitzt zum Sieden, macht die Flüssigkeit wenn nöthig durch Kali oder Natronlauge stark alkalisch und setzt nach und nach so viel Traubenzuckerlösung zu, bis die Flüssigkeit eine bräunlichgelbe Farbe angenommen. Die durch Absetzen geklärte Flüssigkeit wird dann mit einem

(1) Compt. rend. **76**, 384. — (2) Jahresber. f. 1872, 271. — (3) Chem. News **27**, 175. — (4) Dingl. pol. J. **209**, 200.

Heber abgezogen, der Rückstand abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und der Rückstand mit Salpetersäure ausgezogen. Kupfer wird unter diesen Umständen nicht reducirt.

R. A. Wawrinsky (1) bemerkt zu der von Graeger (2) angegebenen Methode *Silber von seinem Kupfergehalte zu befreien,* daſs es besser sei, die überschüssige Salpetersäure in der anfänglichen Lösung zu verdunsten, anstatt zu neutralisiren, weil Er fand, daſs ein Ueberschuſs von salpetersaurem Kalk die Zersetzung des Kupfersalzes beim Kochen mehr oder weniger verhindert. Auch stellte sich heraus, daſs bei der Temperatur 75 bis 85° stets etwas Silbersalz zersetzt wurde. Wawrinsky hält es daher für zweckmäſsiger, das Kupfer durch kohlensaure Magnesia bei einer Temperatur von 40 bis 50° oder in der Kälte unter fortwährendem Schütteln auszufällen.

A. Sauer (3) hat gefunden, daſs das *Chlorsilber,* entgegen der gewöhnlichen Annahme, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von Salzsäure vollständig gelöst wird. Auch in Eisenchlorid ist das Chlorsilber etwas löslich.

O. Widmann (4) hat einige *ammoniakalische Silberverbindungen* dargestellt. Er löste dazu die Silbersalze in überschüssigem Ammoniak und lieſs die Lösung über einem Gemenge von Aetzkalk und Salmiak krystallisiren, oder Er lieſs auf die Silbersalze trockenes Ammoniakgas einwirken. Er erhielt so: *wolframs. Silberdiamin* $[Ag(NH_3)_2]_2O_2WO_2$. Groſse tafelförmige Krystalle oder auf trockenem Wege erhalten weiſses Pulver. Die wässerige Lösung zersetzt sich rasch. Ueber 60° erhitzt entweicht alles Ammoniak. *Molybdäns. Silberdiamin* $[Ag(NH_3)_2]_2O_2MoO_2$. Voluminöse, wahrscheinlich mit der vorhergehenden Verbindung isomorphe Krystalle oder auf trockenem Wege erhalten weiſses Pulver. Verliert bei 65° alles Ammoniak. *Arsensaures*

(1) N. Jahrb. Pharm. **40**, 217. — (2) Jahresber. f. 1872, 271. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 176. — (4) Bull. soc. chim. [2] **20**, 64.

Silberdiamin $\left.\begin{matrix}[Ag_2(NH_3)_2]_2 \\ Ag\end{matrix}\right\} O_3AsO$. Farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln, welche unter Verlust von Ammoniak an der Luft bald braunroth werden.

C. Wittstein (1) bemerkt, dafs schon J. C. Fischer (2) die von Debray (3) geäufserte Ansicht, *dafs der Goldpurpur ein Zinnsäurelack sei*, ausgesprochen habe.

H. Violette (4) hat den schon früher (5) besprochenen *Ofen zum Schmelzen des Platins* jetzt ausführlich beschrieben und durch Zeichnungen erläutert.

H. St. Claire Deville u. Debray (6) haben gefunden, dafs eine Legirung von 90 Proc. Platin und 10 Proc. Iridium *denselben Ausdehnungscoëfficient besitzt, wie das Originalmeter* der französischen Archive, welches bekanntlich aus unreinem Platin hergestellt ist.

H. Pellet (7) bemerkt, dafs die Lösung eines *Platinsalzes* nicht durch reinen, wohl aber durch auch nur Spuren von Arsen enthaltenden Wasserstoff reducirt wird.

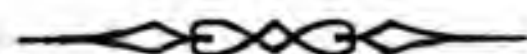
Th. Knösel (8) verfährt zur *Verarbeitung* von *Platinrückständen* in der Weise, dafs Er dieselben in einer Porcellanschale mit Pottasche, Soda oder Aetznatron zusammenbringt, auf dem Wasserbade erwärmt und allmählich die vorhandenen alkoholischen Waschwässer zugiebt. Das alsbald reducirte schwammförmige Platin wird ausgewaschen, getrocknet und zuletzt mit Salzsäure zur Entfernung etwaiger Verunreinigungen ausgekocht.

A. Vogel (9) theilt mit, dafs Er in einem *rohen Platinerz* von St. Domingo und in einigen Sorten *verarbeiteten Platins Chrom* nachgewiesen habe.

(1) Dingl. pol. J. **207**, 83. — (2) Jahresber. f. 1866, 265. — (3) Jahresber. f. 1872, 275. — (4) Ann. chim. phys. [4] **28**, 469. — (5) Jahresber. f. 1872, 276. — (6) N. Arch. ph. nat. **48**, 45. — (7) Compt. rend. **77**, 112. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1159. — (9) N. Rep. Pharm. **22**, 392.

Nach S. P. Sharples (1) läſst sich *das grüne Magnus'sche* Salz durch Kochen einer Lösung von Platinchlorür mit viel Platinmohr und nachherigem Zusatz von Ammoniak und Alkohol darstellen.

(1) Am. Chemist (1873) 4, 46.



Organische Chemie.

Cyanverbindungen.

A. Boillot (1) erhielt beim Durchleiten eines Gemisches von Cyangas und Wasserstoff durch den von Ihm (2) beschriebenen Apparat zur Erzeugung dunkler elektrischer Entladungen neben anderen Producten beträchtliche Mengen von *Cyanwasserstoff*.

O. Lange (3) erhielt bei Versuchen zur Darstellung von Chlorcyanhydrin aus Epichlorhydrin und Blausäure eine *der Blausäure isomere Verbindung*. Chlorcyanhydrin entstand dabei nicht. Wasserfreie Blausäure und Epichlorhydrin wurden zu gleichen Theilen in Röhren eingeschmolzen und das Gemisch dem Sonnenlichte ausgesetzt. Nach Verlauf von drei Monaten war der Röhreninhalt fest und schwarz. Aus der mit Wasser vermischten kohligen Masse von alkalischer Reaction wird durch Schütteln mit Aether die neue Verbindung ausgezogen. In gröfserer Menge erhält man dieselbe, indem man die Röhren 14 Tage lang auf 40 bis 60° erwärmt. Bei Anwendung von höherer Temperatur wurde es nicht erhalten. Die durch Abdestilliren des Aethers aus

(1) Compt. rend. **76**, 1132. — (2) Dieser Bericht S. 119. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 99.

den Aetherauszügen erhaltene und durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol gereinigte Verbindung bildete rothbraune, im durchfallenden Licht granatrothe Krystalle, welche eine den Cyansäurekrystallen ähnliche Form besafsen. Bei der Analyse derselben wurden Zahlen erhalten, welche nur annähernd mit den von der Formel n(CNH) verlangten übereinstimmten, was wahrscheinlich in der leichten Zersetzbarkeit der Substanz unter Bildung kohliger Massen begründet ist; denselben Grund hat wohl auch die Färbung der Substanz, da dieselbe in kleinen Mengen fast farblos erhalten wurde. Die Krystalle verpuffen beim Erhitzen unter Verbreitung von Blausäuregeruch. Sie lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol, schwer in Aether. Ihre Lösung reagirt neutral. Beim Erhitzen mit Wasser tritt Zersetzung unter Abscheidung humusartiger Flocken ein. Bei Einwirkung von Barythydrat entwickelt sich Ammoniak, indem kohlensaures Baryum sich ausscheidet und wahrscheinlich Glycocoll entsteht. Die Bildung des letzteren könnte durch die Gleichung:



$$C_3H_3N_3 + BaH_2O_2 + H_2O = C_2H_5NO_2 + BaCO_3 + 2\,NH_3$$

erklärt werden.

C. Fronmüller (1) hat *Cyanthallium* CNTl (2) dargestellt. Eine kochend gesättigte Lösung von schwefelsaurem Thalliumoxydul wird mit der zur Ausfällung der Schwefelsäure nöthigen Menge siedend gesättigter Barytlösung versetzt und vom schwefelsauren Baryum sofort in einen Kolben abfiltrirt. Nach dem Erkalten wird die Thalliumoxydullösung mit überschüssiger concentrirter Blausäure versetzt; dann fügt man Alkohol in reichlicher Menge zu und hierauf so viel Aether, als sich in der Flüssigkeit zu lösen vermag. Dabei scheidet sich das Cyanthallium als schwerer Niederschlag ab. Man decantirt, wäscht mit Aether-Alkohol aus und trocknet sofort unter der Luftpumpe. Bei Anwendung ganz concentrirter Blausäure ent-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1178. — (2) Jahresber. f. 1862, 185 u. 189.

steht sogleich eine Fällung, die durch den Aether-Alkohol noch beträchtlich vermehrt wird. Nach diesem Verfahren erhält man nur etwa ein Drittel der theoretischen Menge. Das gefällte Cyanthallium ist ein weifses amorphes Pulver, das stark nach Blausäure riecht. 100 Th. Wasser lösen bei 28·5° 16·8 Th. Cyanthallium. Aus der heifsen concentrirten wässerigen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in kleinen glänzenden Blättchen. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung und Bräunung, indem sich dabei viel nicht brennbares Gas entwickelt, das keinen Geruch nach Cyan besitzt. Hierbei bleibt viel metallisches Thallium mit einer schwarzen, kohleartigen, in Salpetersäure unlöslichen Substanz gemengt zurück. Die wässerige Lösung des Cyanthalliums reagirt intensiv alkalisch und riecht stark nach Blausäure. Es wird durch die schwächsten Säuren, selbst durch Kohlensäure, leicht zersetzt. Erhitzt man die wässerige Lösung längere Zeit in einem zugeschmolzenen Glasrohr, so wird die Blausäure vollständig in Ammoniak und Ameisensäure zersetzt. Beim Erhitzen von Cyanthallium mit etwas Wasser und Jod entsteht Jodcyan. Die Lösung des Cyanthalliums löst Cyansilber und Cyanzink leicht auf, indem gut krystallisirende Doppelsalze entstehen.

W. Skey (1) empfiehlt zur *Darstellung von Schwefelcyankalium* Schwefelblumen zur Entfernung anhaftender Luft einige Minuten mit Wasser zu kochen und nach dem Erkalten die berechnete Menge von Cyankalium zuzufügen. Zweckmäfsiger noch ist es, die feuchten Schwefelblumen in Säckchen einzubinden und diese in die Flüssigkeit einzuhängen. Nach einigen Tagen ist die Reaction beendigt. Dabei mufs der Zutritt der Luft abgehalten werden und das angewandte Cyankalium frei von Aetzkali sein, da sonst Schwefelkalium entsteht.

L. Lössner (2) hat durch *Einwirkung von Phosphorchlorür auf Schwefelcyankalium* in alkoholischer Lösung einen

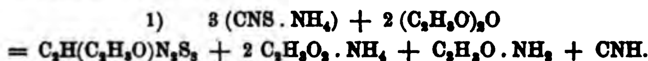
(1) Chem. News **27**, 179; im Ausz. Dingl. pol. J. **210**, 476. — (2) J. pr. Chem. [2] **7**, 474.

in feinen weifsen Nadeln krystallisirenden Körper $C_8H_{18}N_4S_4O$ erhalten. Bei *Einwirkung von Benzoylchlorid auf Schwefelcyankalium* in alkoholischer Lösung entsteht eine Verbindung C_8H_9NSO, welche in langen gelben Nadeln krystallisirt.

M. Nencki und W. Leppert (1) erhielten beim *Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Rhodanammonium* die *Acetylpersulfocyansäure* $C_2H(C_2H_3O)N_2S_3$. Erwärmt man 3 Theile trockenes Rhodanammonium mit 2 Th. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, so löst sich ersteres unter Gasentwicklung mit intensiv gelber Farbe auf. Die auftretenden Gase bestehen zum gröfsten Theil aus Blausäure und Kohlenoxysulfid, in geringerer Menge aus Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Man erhitzt zweckmäfsig nicht über 80°, da sonst die Ausbeute verringert wird. Läfst man, wenn die Gasentwicklung nachgelassen hat, die Flüssigkeit erkalten, so erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse, die auf Zusatz eines gleichen Volum Wasser eine reichliche Fällung eines körnigen Niederschlages giebt. Das mit kaltem Wasser ausgewaschene Product wird aus 90proc. Alkohol umkrystallisirt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich die Acetylpersulfocyansäure in gelben Nadeln aus. In kaltem Wasser ist sie beinahe unlöslich, nur wenig in kochendem und krystallisirt daraus beim Erkalten in gelben Nadeln. In Alkohol und in Aether löst sie sich mehr als in kochendem Wasser. Die Lösungen reagiren sauer und geben mit den meisten Metallsalzen unlösliche und amorphe Niederschläge. Von verdünntem Ammoniak wird sie leicht gelöst und kann durch Zusatz einer stärkeren Säure daraus wieder unverändert abgeschieden werden. Von Alkalien wird sie dagegen rasch zersetzt. Beim Ansäuern und Erwärmen der alkalischen Lösung entweicht Essigsäure und Schwefelwasserstoff. Von Metallverbindungen konnte nur das *Kupfersalz* von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Es entsteht auf Zusatz von Kupfervitriol zu einer Lösung von Acetylpersulfocyansäure in schwachem Am-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 902.

moniak, wobei sich zunächst ein olivengrüner amorpher Niederschlag ausscheidet, der sich aber rasch in einen rothen verwandelt. Der Stickstoff- und Kupferbestimmung nach scheint ihm die Formel $[(C_2H, C_2H_3O, N_2S_3)_2Cu]_2 + CuO$ zuzukommen. Die Acetylpersulfocyansäure liefert bei Behandlung mit Reductionsmitteln (Eisenpulver und Essigsäure oder Zinn und Salzsäure) Sulfoharnstoff. — Erhitzt man gleiche Moleküle von Rhodanammonium und Essigsäureanhydrid bis zum Siedepunkte der letzteren, so trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von Schwefel und Wasser scheidet daraus keine Acetylpersulfocyansäure mehr ab. Setzt man das Erhitzen weiter fort, so destillirt etwas unverändertes Anhydrid und Schwefelkohlenstoff über, dann steigt die Temperatur rasch auf 218 bis 220°, es entwickelt sich Ammoniak und das krystallinisch erstarrende Destillat besteht aus fast reinem *Acetamid* (1). Acetonitril entsteht dabei nicht. Die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Rhodanammonium verläuft demnach nach den Gleichungen:



$$1)\quad 3(CNS.NH_4) + 2(C_2H_3O)_2O$$
$$= C_2H(C_2H_3O)N_2S_3 + 2\,C_2H_3O_2.NH_4 + C_2H_3O.NH_2 + CNH.$$



$$2)\quad CNS.NH_4 + C_2H_3O_2.NH_4 = C_2H_3O.NH_2 + COS + 2\,NH_3.$$

Für die Darstellung der Acetylpersulfocyansäure ist indessen die Anwendung von Essigsäureanhydrid nicht nothwendig. Reine Essigsäure wirkt ebenfalls auf Rhodanammonium beim gelinden Erwärmen zunächst nach der Gleichung:



$$3(CNSH) + C_2H_4O_2 = C_2H(C_2H_3O)N_2S_3 + CNH + H_2O,$$

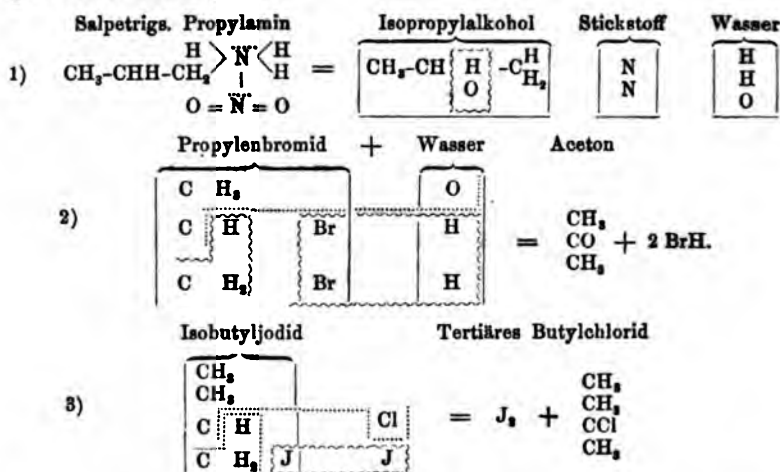
und die Ausbeute ist der mit dem Anhydrid erhaltenen nahezu gleich. Es bildet sich dabei in geringer Menge ein anderer röthlich gefärbter krystallinischer Körper, von dem sich die Acetylpersulfocyansäure durch Auflösen in verdünntem Ammoniak und Fällen mit Salzsäure leicht trennen läſst. — Bei einem Versuch, aus geschmolzener Benzoësäure und Rhodanammonium die Benzoylpersulfocyansäure darzustellen, wurde unter stürmischer Schwefelwasserstoffentwicklung nur *Benzonitril* (2) erhalten.

(1) Jahresber. f. 1872, 683. — (2) Jahresber. f. 1872, 684.

V. Meyer und C. Wurster (1) erhielten bei Einwirkung von Aethyljodid auf Schwefelcyansilber gewöhnlichen *Schwefelcyanäthyläther* (nicht Senföl), dessen Siedep. bei 141 bis 142° liegt (2).

Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe.

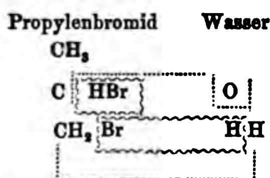
Linnemann (3) hatte mehrere von Ihm gefundene Reactionen unter Annahme einer *Wasserstoffverschiebung am Kohlenstoffskelett* erklärt. So gab Linnemann für den Zerfall des salpetrigs. Propylamins in Isopropylalkohol, Stickstoff und Wasser, für das Verhalten des Propylenbromids gegen Wasser und für das Verhalten des Isobutyljodids gegen Chlorjod die folgenden Gleichungen :



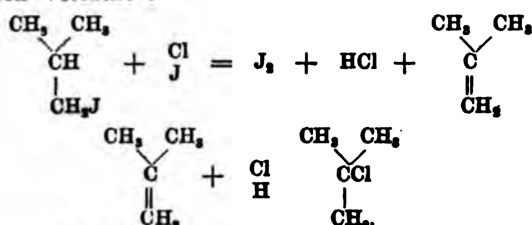
Dieser Auffassung tritt nun W. Heintz (4) entgegen. Er ist der Ansicht, daſs bei der ersteren Reaction nur ein Zwischenschieben des Sauerstoffatomes zwischen das Kohlenstoffatom und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 965 (Corresp.). — (2) Wasser kochte unter gleichen Umständen an demselben Tage bei 99°. — (3) Jahresber. f. 1872, 313 u. 345. — (4) Ann. Chem. Pharm. **165**, 33.

ein Wasserstoffatom der mittleren CH_2-Gruppe stattfindet, während gleichzeitig die am Ende der Kohlenstoffkette befindliche CH_2-Gruppe durch Bindung eines vorher am Stickstoff angelagerten Wasserstoffatoms in CH_3 übergeht. Für die zweite Reaction giebt Heintz das Schema :



Bezüglich der dritten Reaction nimmt Heintz an, dafs sie in zwei Phasen verlaufe :



Es ist demnach eine eigentliche Wasserstoffverschiebung noch nicht nachgewiesen. Heintz ist der Ansicht, dafs, wo ein Wasserstoffatom von einem Kohlenstoffatom zu einem anderen desselben Moleküls verschoben zu werden scheint, stets dieser Wasserstoff zuerst eine andere Verbindung eingegangen sein mufs, welche ihn an letzteres Kohlenstoffatom absetzt.

F. H. Williams (1) machte Mittheilung über die *beim Auflösen von Gufseisen in Säuren entstehenden flüchtigen kohlenstoffhaltigen Producte* (2). Dieselben wurden zuerst durch eine mittelst Kältemischung (Schnee und Salz) gekühltes Rohr, darauf in Brom geleitet. Beim Auflösen von 7430 g weifsem Spiegeleisen in Salzsäure wurden 49 g durch Abkühlen verdichtete Producte und 325 g Bromide erhalten. Erstere enthielten ca. 75 Proc. Kohlenstoff, 13 Proc. Wasserstoff und 12 Proc. Chlor; sie de-

(1) Sill. Am. J. [3] 6, 363. — (2) Jahresber. f. 1859, 205.

stillirten unzersetzt zwischen 93 und 155° (Hauptmenge bei 135°). Vier Fünftel der Bromide destillirte zwischen 20 und 179° über; bei stärkerem Erhitzen trat unter Abspaltung von Bromwasserstoff Zersetzung ein. Beim Auflösen von 1691 g Spiegeleisen in verdünnter Schwefelsäure wurden 1·8 g durch Abkühlen verdichtete Kohlenwasserstoffe und 94·7 g Bromide erhalten. Auch der beim Auflösen des Eisens hinterbleibende Rückstand von Graphit u. s. w. lieferte bei der Destillation mit Wasser geringe Mengen einer öligen Flüssigkeit.

J. J. Coquillion (1) hat durch Ueberleiten einiger mit Luft gemengter *Kohlenwasserstoffe* über glühenden Platindraht als *Oxydationsproducte* derselben Aldehyde und Säuren erhalten. Als ein Gemenge von *Methan* und Luft über eine Platinspirale, die durch den galvanischen Strom zum Glühen gebracht war, geleitet wurde, entstand Ameisensäure. Formaldehyd wurde dabei nicht erhalten. *Aethylen* lieferte Essigsäure, *Toluol* wurde zu Benzaldehyd oxydirt. Palladium wirkt noch kräftiger als Platin; es wird dabei auf seiner Oberfläche runzelig, wird brüchig und verliert an Gewicht.

W. Goriainow und A. Butlerow (2) theilten eine Untersuchung mit über *Polyolene* und die *Umwandlung von Aethylen in Aethylalkohol*. Bringt man in dem von Butlerow (3) beschriebenen, continuirlich wirkenden Apparat zur Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten *Aethylen* mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht absorbirt. Erhitzt man aber den Apparat auf 100°, oder besser auf 160 bis 175° (mit Terpentinöldampf), so wird das Gas rasch und vollständig absorbirt. Durch darauffolgende Destillation der mit einer genügenden Menge von Wasser versetzten Flüssigkeit und Behandlung des Destillates mit Potasche erhält man reichliche Mengen von Aethylalkohol. Ein polymeres Aethylen liefs sich bei diesen Versuchen nicht nachweisen. Auch

(1) Compt. rend. **77**, 444. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. **18**, 501; Ann. Chem. Pharm. **169**, 146; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 196 u. 561 (Corresp.). (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1870, 422.

als der Apparat über 200° erhitzt oder rauchende Schwefelsäure verwandt wurde, entstanden keine Polyäthylene. Dabei tritt unter Bildung von schwefliger Säure Zerstörung der organischen Substanz ein. Ebenso wirkt auch Fluorbor bei 200° nicht polymerisirend auf Aethylen ein. Goriainow und Butlerow vermuthen, daſs bei den Versuchen von Berthelot (1) über das Verhalten des Aethylens gegen Schwefelsäure die Absorption zum Theil durch die beim Schütteln erzeugte Wärme bewirkt wurde. *Propylen* wird sowohl durch Schwefelsäure als durch Fluorbor condensirt. Führt man *Isobutylen* mittelst einer Mischung von 3 Th. Schwefelsäure mit 1 Th. Wasser in Trimethylcarbinol über, so entsteht eine gewisse Menge öliger Condensationsproducte, welche *Triisobutylen* $C_{12}H_{24}$ zu enthalten scheinen.

A. Jeltekow (2) hat das *Verhalten einiger Chloride und Bromide beim Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd* untersucht. Als *Methylenbromid* mit dem 15- bis 20fachen Volum Wasser und überschüssigem Bleioxyd oder kohlens. Blei mehrere Stunden lang auf 140 bis 150° erhitzt wurde, entstanden Bromblei, Aethylenglycol und Spuren von Aethylenoxyd. Mit *Aethylenchlorid* verläuft die Reaction bei 170° in derselben Richtung. Hierauf gestützt nimmt Jeltekow an, daſs die Bildung von Aldehyd (3) bei Einwirkung von Wasser allein auf Aethylenbromid durch die Gegenwart von freier, bei der Reaction sich bildender Bromwasserstoffsäure bedingt sei. *Propylenbromid* giebt unter den angeführten Bedingungen Aceton, während das bei 93° siedende *Propylenchlorid* bei 170° Aceton, Propylenglycol (Siedep. 185 bis 186°) und Spuren einer Silbersalze reducirenden Substanz (Propylenoxyd oder Propionaldehyd) liefert. Folglich bildet sich Aceton, gleichviel, ob in der Flüssigkeit freie Haloïdwasserstoffsäure enthalten ist, oder nicht (4).

(1) Jahresber. f. 1855, 602. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 558 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1864, 482; f. 1871, 892. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1872, 311.

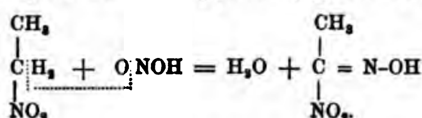
V. Meyer und C. Wurster (1) machten weitere Mittheilungen über die *Nitroverbindungen der Fettreihe* (2). Das bei Einwirkung von Brom auf Natriumnitroäthan oder auf eine kalische Lösung von Nitroäthan entstehende Bromproduct, welches schon früher (3) erwähnt wurde, ist ein Gemenge von Nitroäthan, Monobromnitroäthan und Dibromnitroäthan. Das durch lang fortgesetzte fractionirte Destillation möglichst rein abgeschiedene *Monobromnitroäthan* CH_3-$CHBr(NO_2)$ ist ein sehr schweres, äufserst stechend riechendes Oel, das bei 145 bis 148° ohne Zersetzung siedet. Es besitzt saure Eigenschaften, löst sich in starker wässeriger Kalilauge oder Ammoniak unter Erhitzung auf und giebt mit concentrirter Natronlauge sogleich eine krystallinische Verbindung, die aber in Wasser oder Alkohol so leicht löslich ist, dafs sie nicht von Natronlauge befreit werden konnte. Mit alkoholischem Ammoniak erstarrt es zu einem Brei glänzender Krystallblättchen. Die so erzeugten Salze enthalten in Folge weiter gehender Zersetzung schon Brommetalle und läfst sich daher das Monobromnitroäthan nicht durch Lösen in Alkalien und Ausfällen mit Säuren reinigen. Versetzt man die kalische Lösung desselben mit Schwefelsäure, so scheidet sich unter vorübergehender Grünfärbung der Flüssigkeit das Oel wieder ab. Es enthält nun etwas von einem anderen Körper (Nitroalkohol ?), siedet weniger constant und die letzten Antheile zersetzen sich bei der Destillation unter gelinder Verpuffung. Das *Dibromnitroäthan* CH_3-$CBr_2(NO_2)$ besitzt keine sauren Eigenschaften und läfst sich daher erhalten durch Schütteln der höher siedenden Fractionen des Rohproductes mit Kalilauge, wobei die Monobromverbindung in Lösung geht. Das ungelöst bleibende Oel ist reines Dibromnitroäthan. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium bildet es ein wasserhelles, sehr bewegliches, mit Wasser nicht mischbares, schweres Oel, das denselben stechenden Geruch wie die Mono-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 94, 964, 1168 u. 1492. — (2) Jahresber. f. 1872, 287. — (3) Jahresber. f. 1872, 291.

bromverbindung besitzt und bei 162 bis 164° (uncorr.) siedet. Selbst von der concentrirtesten Kalilauge wird es nicht verändert. — Versuche, durch Einwirkung von organischen Bromiden und Jodiden auf die Metallderivate des Nitroäthans kohlenstoffreichere Nitroverbindungen zu erhalten, führten nicht zu gut charakterisirten Verbindungen. Eingehender ist das Verhalten des *Jodessigsäureäthers gegen Natriumnitroäthan* beschrieben. — Es gelang nicht, das Nitroäthan durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure weiter zu nitriren. Wird Nitroäthan unter Abkühlung in rauchender Schwefelsäure gelöst und darauf die homogene Mischung, welche ohne jede Gasentwicklung entsteht, ganz gelinde erwärmt, so tritt eine äufserst stürmische, von lebhafter Gasentwicklung begleitete Reaction ein. Wird nach Beendigung derselben vorsichtig in Wasser eingegossen, die Flüssigkeit mit kohlens. Baryum neutralisirt und heifs abfiltrirt, so scheidet sich aus dem Filtrat beim Erkalten das Baryumsalz der *Aethylendisulfosäure* (1) aus. Das Bleisalz $C_2H_4(SO_3)_2Pb + 2H_2O$ bildet schuppenförmige Krystalle. Die daraus durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure erstarrte beim Stehen über Schwefelsäure zu mehr als zolllangen, fast fingerdicken, äufserst zerfliefslichen Prismen, die bei 92° schmolzen. In englischer Schwefelsäure löst sich Nitroäthan leicht auf (2) und wird durch Wasser wieder abgeschieden. Wendet man keinen grofsen Ueberschufs von Schwefelsäure an, so tritt namentlich bei gröfseren Mengen von Nitroäthan nach einiger Zeit von selbst eine stürmische Reaction ein, bei der ein grofser Theil des Productes verloren geht. Wendet man aber etwa das 15fache Gewicht an Schwefelsäure an und arbeitet mit kleinen Portionen, so tritt von selbst keine Reaction ein. Dieselbe vollzieht sich aber ohne Bräunung, wenn man die Mischung einige Zeit vorsichtig im Sieden erhält. Dabei entsteht Essigsäure und wenig einer Stickstoff enthaltenden Sulfosäure. Letztere wird

(1) Jahresber. f. 1856, 514; f. 1862, 428. — (2) Enthält das Nitroäthan noch Spuren von Jod, so ist die Lösung intensiv roth, bei reinem Nitroäthan farblos. Diefs Verhalten kann zur Prüfung der Reinheit benutzt werden.

in etwas gröfserer Menge (neben Essigsäure) gebildet, wenn man reine rauchende Schwefelsäure unter fortdauernder Abkühlung einen oder mehrere Tage auf Nitroäthan einwirken läfst, wobei keine äufserlich bemerkbare Reaction eintritt. Das Barymsalz derselben trocknet firnifsartig ein. — *Nitrolsäuren.* Vermischt man eine Lösung von Nitroäthan in wässeriger Kali- oder Natronlauge mit einer Lösung von überschüssigem salpetrigs. Kalium, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei kein Nitroäthan sich ausscheidet und eine vorübergehende Rothfärbung eintritt, und schüttelt mit Aether aus, so nimmt dieser eine von Meyer als *Aethylnitrolsäure* bezeichnete Verbindung $C_2H_4N_2O_3$ auf, welche beim Verdunsten des Aethers in reichlicher Menge und fast rein hinterbleibt. Einmaliges Umkrystallisiren genügt, um sie völlig rein zu erhalten. Für die Bildung derselben giebt Meyer [später (1)] die Gleichung :



Die Aethylnitrolsäure wird auch in geringer Menge erhalten, wenn man Nitroäthan in alkoholischer Kalilauge löst, ansäuert und mit Aether ausschüttelt. Sie entsteht hierbei in Folge vorangegangener Bildung von salpetrigs. Kalium (2). Für die Darstellung der Aethylnitrolsäure ist es nöthig, nicht freies Nitroäthan, sondern seine Lösung in einem Alkali anzuwenden, denn sie entsteht nicht, wenn man Nitroäthan und verdünnte Schwefelsäure gleichzeitig in eine Lösung von salpetrigs. Kalium eingiefst. Die Aethylnitrolsäure bildet lichtgelbe durchsichtige Prismen von ausgezeichnetem Glanz, welche grofse Aehnlichkeit mit Salpeterkrystallen haben und welche sowohl beim Verdun-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1138. — (2) Aufser Essigsäure konnte kein bestimmt charakterisirtes Nebenproduct erhalten werden, doch entstand neben den Krystallen stets ein gelbes Oel in wechselnder Menge und enthielt die mit Aether behandelte wässerige Flüssigkeit noch braun gefärbte org. Verbindungen.

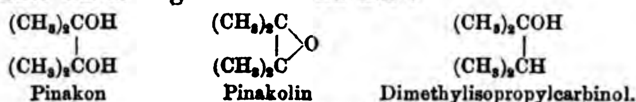
sten der wässerigen als auch der ätherischen Lösung in mehr als zolllangen Individuen leicht erhalten werden können. Die gröſseren Krystalle schlieſsen leicht Mutterlauge ein. Nach Messungen von Kenngott gehören sie dem rhombischen System an. Comb. : ∞P. ∞P̆∞. P̄∞. Der Winkel an der brachydiagonalen Prismenkante ist gleich 108°30′, der an der Endkante des Querdomas gleich 47°30′; die Werthe sind nur annähernd. Die Aethylnitrolsäure besitzt einen intensiv süſsen Geschmack und zeigt stark saure Reaction. In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich. Der Unterschied der Löslichkeit in kaltem und nur wenig erwärmtem Wasser ist so groſs, daſs schon eine bei Handwärme gesättigte Lösung beim Entfernen der Hand nach wenigen Minuten eine reichliche Krystallisation ausscheidet. Die Aethylnitrolsäure schmilzt constant bei 81 bis 82° unter totaler Zersetzung, indem unter starker spontaner Erhitzung rothe Dämpfe entweichen und Essigsäure hinterbleibt. Mit Kali, Natron, Ammoniak und Barytwasser färbt sich die Aethylnitrolsäure intensiv roth. Der alkalisch gemachten Lösung wird sie durch Schütteln mit Aether nicht mehr entzogen. Läſst man eine mit Ammoniak übersättigte Lösung eintrocknen, so scheidet sich das Ammoniaksalz in amorphen Massen von bitterem Geschmack aus, die, sobald das überschüssige Ammoniak verdunstet ist, farblos sind. Durch Zusatz einer Säure und Ausschütteln mit Aether wird daraus wieder Aethylnitrolsäure erhalten. Die ammoniakalische Lösung giebt mit salpeters. Silber einen gelben Niederschlag, welcher sich sehr leicht unter Bildung von salpetrigs. Silber zersetzt. — Vermischt man eine Lösung von Nitromethan in Alkalilauge mit salpetrigs. Kalium, säuert an, schüttelt mit Aether und läſst den letzteren verdunsten, so hinterbleibt *Methylnitrolsäure* in kleinkörnigen Krystallen. — Es gelang nicht, aus aromatischen Nitroverbindungen (Nitrobenzol, Nitrobenzoësäure, flüchtiges Nitrophenol) Nitrolsäuren zu erhalten.

Ad. Lieben (1) erhebt gegenüber Linnemann Priori-

(1) Ann. Chem. Pharm. **165**, 138.

tätsreclamationen betreffs der Methode zum *Aufbau der Alkohole* mit Hülfe der Cyanüre, der Säuren und Aldehyde. Bezüglich dieser Darlegungen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

C. Friedel und R. D. Silva (1) glauben eine Methode zur *Darstellung tertiärer Alkohole* gefunden zu haben, welche auf dem Verhalten der dem Pinakolin analog constituirten Verbindungen gegen Wasserstoff im status nascendi beruht. Sie erhielten beim Eintragen von Natrium in Pinakolin, welches auf einer Schicht Wasser schwamm, eine als Pinakolinalkohol (2) bezeichnete, bei 120·5° siedende Verbindung $C_6H_{14}O$, welche Sie als Dimethylisopropylcarbinol betrachten. Sie drücken die Beziehungen des Pinakons, Pinakolins und Pinakolinalkohols zu einander durch folgende Formeln aus :



Friedel und Silva haben wohl übersehen, dafs das Dimethylisopropylcarbinol schon von Prianichnikow (3) durch Einwirkung von Isobuttersäurechlorid auf Zinkmethyl und Zersetzen des Productes mit Wasser dargestellt wurde. Es siedet bei 112 bis 113°, also 8° niedriger als der Pinakolinalkohol. Das Dimethylisopropylcarbinol erstarrt erst bei —35°, während der Schmelzpunkt des Pinakolinalkohols bei 4° liegt. Auch bei der Oxydation verhalten sich beide verschieden (4).

(1) Compt. rend. **76**, 226. — (2) Bezüglich der Eigenschaften desselben vgl. diesen Bericht: Artikel „Pinakolinalkohol". — (3) Jahresber. f. 1871, 421. — (4) Als Material zur Kritik dieser „Methode zur Darstellung tertiärer Alkohole" möge hier noch Folgendes angeführt werden : Butlerow [Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1254 (Corresp.)] hält das Pinakolin für ein Keton $(CH_3)_3C\text{-}CO\text{-}CH_3$, da es bei der Oxydation Trimethylessigsäure (dieser Bericht : Säuren der Fettreihe) liefert. — Für die ketonartige Natur des Pinakolins spricht wohl auch der Umstand, dafs es, wie Friedel und Silva beobachteten, neben dem Alkohol ein Pinakon, das Pinakolin-Pinakon $C_{12}H_{26}O_2$, bei Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi liefert. Mit der Auffassung des Pinakolinalkohols als *secundärer* Alkohol steht das Verhalten desselben bei der Oxydation, wobei Pinakolin, also das Keton, zurückgebildet wird, im Einklang. *A. L.*

Nach B. C. Brodie (1) bildet sich *Methan*, wenn man ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Inductionsrohr der Einwirkung der Elektricität aussetzt :



$$CO + 3\,H_2 = CH_4 + H_2O.$$

E. B. Shuttleworth (2) empfiehlt zur *Reinigung von Chloroform*, welches beim Aufbewahren theilweise Zersetzung unter Bildung von Chlor und Salzsäure erlitten hat, dasselbe mit einer verdünnten Lösung von unterschwefligs. Natrium zu schütteln, mit Wasser zu waschen und zur Entfernung von anhängendem Wasser durch Papier zu filtriren. Zur völligen Reinigung wird es fractionirt destillirt, oder in der gewöhnlichen Weise mit Schwefelsäure behandelt.

J. Habermann (3) beobachtete, dafs bei Einwirkung des Lichtes auf eine mit verdünnter Kalilauge überschichtete Mischung von Bromoform und Brom *Tetrabromkohlenstoff* (4) entsteht. Ein mit verdünnter Kalilauge überschichtetes Gemenge von 20 g Bromoform und 13 g Brom ging unter dem Einflufs des directen Sonnenlichtes in 5 bis 6 Tagen in Tetrabromkohlenstoff über, während im zerstreuten Lichte diese Umwandlung erst in etwa 10 bis 12 Tagen sich vollendete. Im Dunkeln bildeten sich kaum Spuren von Tetrabromkohlenstoff. Auch bei Anwendung von Wasser anstatt Kalilauge geht die Reaction, wenngleich viel langsamer, unter dem Einflufs des Lichtes vor sich. Der Tetrabromkohlenstoff schmilzt bei 91°.

B. Rathke (5) hat Seine (6) Untersuchung über *Chlorschwefelkohlenstoffe* ausführlicher mitgetheilt und fortgesetzt. Zur Darstellung gröfserer Mengen von *Perchlormethylmercaptan* CCl_3-SCl empfiehlt Rathke, Chlor in trockenen Schwefelkohlenstoff, dem man 0·2 Proc. Jod zugesetzt hat, einzuleiten, bis das

(1) Lond. R. Soc. Proc. **21**, 245 ; Ann. Chem. Pharm. **169**, 270; Chem. News **27**, 187 ; Am. Chemist (1873) **4**, 65; Pharm. J. Trans. [3] **3**, 884. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 1016. — (3) Ann. Chem. Pharm. **167**, 174; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 549 (Corresp.). — (4) Jahresber. f. 1870, 290; f. 1871, 378. — (5) Ann. Chem. Pharm. **167**, 195. — (6) Jahresber. f. 1870, 293 u. 294.

Volum der Flüssigkeit sich um ein Drittel vermehrt hat. Zur Zersetzung von gebildetem Chlorschwefel wird das Product in Wasser gegossen und darauf mit Wasser gekocht. Man colirt zur Entfernung von ausgeschiedenem Schwefel, trennt vom Wasser und destillirt aus dem Wasserbade, wobei Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff übergehen. Das getrocknete Product wird darauf destillirt, bis ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer 175° zeigt und das Destillat durch weitere Fractionirung gereinigt. Da hierbei durch Zersetzung der Verunreinigungen wieder Chlorschwefel entsteht, mufs schliefslich zu dessen Entfernung wieder mit Wasser digerirt und von Neuem destillirt werden. Das auf diese Weise erhaltene Perchlormethylmercaptan ist zwar stets unreiner als das nach der früher angegebenen Methode dargestellte, doch siedet es innerhalb weniger Grade. Aus 1 kg Schwefelkohlenstoff erhält man 320 g desselben. Das Perchlormethylmercaptan besitzt bei 12·8° ein spec. Gew. = 1·712 (bezogen auf Wasser von 0°). Wird dasselbe mit Zinkspänen auf 160° erhitzt, so scheiden sich ziemlich reichliche Mengen von Schwefel in Krystallen aus und entsteht Chlorzink, Chlorkohlenstoff CCl_4, Schwefelkohlenstoff und wenig Sulfocarbonylchlorid $CSCl_2$. Mit Cyankalium reagirt das Perchlormethylmercaptan heftig, wobei unter starker Erhitzung Verkohlung eintritt. Cyanquecksilber wird in der Kälte nicht angegriffen; beim Erhitzen auf 150° verkohlte die Masse und explodirten die Röhren. — Das *Perbrommethylmercaptan* entsteht in geringer Menge, wenn man Schwefelkohlenstoff mit Brom und etwas Jod versetzt und mit Wasser bedeckt einige Monate stehen läfst. Dasselbe hinterbleibt, nachdem Schwefelkohlenstoff und Brom aus dem Wasserbade abdestillirt sind, als gelbrothe Flüssigkeit von dem Geruche des Perchlormethylmercaptans, destillirt bei 150° und wirkt auf schwefligs. Kalium noch heftiger als die Chlorverbindung, wobei neben Bromkalium methylmercaptantrisulfons. Kalium entsteht. — Zur Ueberführung von Perchlormethylmercaptan in *Sulfocarbonylchlorid* $CSCl_2$ eignet sich am besten pulverförmiges Silber, wie man es durch Reduction von gefälltem Chlorsilber erhält. Trägt man Silberstaub in

Perchlormethylmercaptan ein, so findet lebhafte Erhitzung statt, welche bei Anwendung von überschüssigem Silber sich bis zum Erglühen steigert. Man trägt daher das Silber nach und nach unter Abkühlen ein und fährt hiermit so lange fort, bis die Flüssigkeit fast vollständig von dem Pulver erfüllt und aufgesogen ist. Hierbei kommt jedoch nur ein kleiner Theil des Silbers zur Einwirkung und es vollendet sich die Reaction erst bei nachherigem Destilliren. Das Destillat wird zur Zersetzung geringer Mengen von Chlorschwefel mit Wasser geschüttelt, hierauf getrocknet und fractionirt. Das so erhaltene Sulfocarbonylchlorid enthält noch etwas Chlorkohlenstoff CCl_4 und siedet größtentheils von 70° ab innerhalb einiger Grade. Es ist eine lebhaft rothe, leicht bewegliche Flüssigkeit, besitzt einen erstickend phosgenähnlichen Geruch und raucht an der Luft. Als dieses Präparat in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Monate lang dem Tageslicht ausgesetzt aufbewahrt wurde, verwandelte es sich in ein festes *polymeres Sulfocarbonylchlorid* $n(CSCl_2)$, das sich bei Winterkälte in grofsen farblosen Krystallen ausschied. Es scheint diese Polymerisirung durch das Licht bewirkt zu werden, denn Sulfocarbonylchlorid, welches im Dunkeln lange Zeit aufbewahrt wurde, schied keine Krystalle aus. Diese polymere Verbindung besitzt einen schwachen, von dem des Sulfocarbonylchlorids völlig verschiedenen Geruch, verändert sich nicht an der Luft, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und schmilzt bei 112·5° zu einer farblosen Flüssigkeit. Wird es im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit auf 180° erhitzt, so verwandelt es sich wieder in die rothe Flüssigkeit, aus der es entstanden ist. Eine Lösung von schwefligs. Kalium wirkt darauf nicht ein (1). — Es gelang nicht, aus dem Sulfocarbonylchlorid durch Ueberleiten der Dämpfe über glühendes Kupfer den *Einfach-Schwefelkohlenstoff* CS zu erhalten. Dabei entstand unter Abscheidung von Kohle Chlorkupfer und Schwefelkupfer. — Bei der Darstellung des Perchlormethylmercaptans durch Behandlung von jodhaltigem

(1) Vgl. Jahresber. f. 1872, 573.

Schwefelkohlenstoff mit Chlorgas entstehen noch schwerer flüchtige Producte, welche nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. Wird die Destillation unterbrochen, wenn das in die Flüssigkeit tauchende Thermometer 175° zeigt und der Destillationsrückstand zur Zersetzung des Chlormercaptans mit schwefligs. Kalium digerirt, so hinterbleibt eine wenig gefärbte Flüssigkeit, welche beim Erkalten theilweise erstarrt. Durch starkes Abkühlen, Absaugen des Flüssigen und Umkrystallisiren aus warmem Alkohol erhält man die Verbindung $C_2S_3Cl_6 = [CCl_2(SCl)]_2S$ in farblosen glasglänzenden platten Prismen, welche bei 57·4° zu einer Flüssigkeit schmelzen, die, besonders unter Wasser, oft erst nach Tagen erstarrt. Dieser Körper besitzt einen schwachen, von dem des Perchlormethylmercaptans wesentlich verschiedenen und viel weniger unangenehmen Geruch, löst sich ziemlich leicht in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem Alkohol, in Aether und in Schwefelkohlenstoff. Bei der Destillation, wobei der Siedepunkt etwa bis 220° steigt, wird er grofsentheils zersetzt. Bei wiederholter Destillation entstehen Chlorschwefel, Sulfocarbonylchlorid, Perchlormethylmercaptan und etwas Chlorkohlenstoff.

R. Preibisch (1) hat das *Nitromethan (Nitrocarbol)* $CH_3.NO_2$ eingehender untersucht. Dasselbe wurde nach dem von Kolbe (2) angegebenen Verfahren durch Erhitzen einer wässerigen Lösung von 1 Th. monochloressigs. Kalium und 3 Th. salpetrigs. Kalium dargestellt (3). Für die Ausbeute ist es einerlei, ob concentrirte oder verdünnte Lösungen angewendet werden, nur tritt im letzteren Falle geringeres Schäumen ein. Es ist jedoch auf die Ausbeute von Einflufs, ob man mit gröfseren oder kleineren Portionen arbeitet. Bei Anwendung von 100 g Monochloressigsäure erhält man etwa die

(1) J. pr. Chem. [2] **7**, 480 u. **8**, 309. — (2) Jahresber. f. 1872, 296. — (3) Ueberläfst man das Gemisch der Salzlösungen sich selbst, so bräunt es sich, selbst in sehr verdünntem Zustande, nach einiger Zeit und schwärzt sich darauf ebenso, wie bei der Darstellung des Nitromethans selbst. Auch hierbei tritt deutlich der Geruch des Nitromethans auf.

Hälfte der berechneten Menge Nitromethan, bei Anwendung von 250 bis 300 g Monochloressigsäure nur etwa ein Drittel. Destillirt man, nachdem das Nitromethan übergegangen ist, noch einige Zeit und läfst darauf erkalten, so zeigen sich im Kühlrohr Krystalle von kohlens. Ammoniak. Es ist zweckmäfsig, das Nitromethan bald von dem mit überdestillirten Wasser zu trennen und die wässerige Flüssigkeit nochmals zu destilliren, wobei noch etwas Nitromethan erhalten wird. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium siedet es bei 101 bis 102°. Bringt man einen Tropfen Ammoniak und Nitromethan zusammen, so entstehen bald mikroskopische, wohl ausgebildete Krystalle. Es gelang jedoch nicht, gröfsere Mengen derselben zu erhalten, da stets bei variirten Versuchen bei Einwirkung von Ammoniak auf Nitromethan tiefer eingreifende Zersetzuug unter Bildung schwarz gefärbter Producte eintrat. Nur in der Weise konnte Preibisch eine sehr geringe Menge von Krystallen erhalten, dafs Er zu einem Gemisch von Nitromethan und alkoholischem Ammoniak einige Tropfen Wasser brachte und die Flüssigkeit im Exsiccator stehen liefs. Die hierbei erhaltenen bräunlich gefärbten feinen Krystallnadeln zersetzten sich beim Aufbewahren. – Durch eine Mischung von Eisenfeile, Essigsäure und Wasser wird das Nitromethan zu *Methylamin* reducirt. — Das schon von Meyer, Rilliet und Stüber (1) beschriebene *Natriumnitromethan* stellt man zweckmäfsig durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Nitromethan mit einer alkoholischen Lösung von Aetznatron dar. Man wäscht den Niederschlag auf dem Luftpumpenfilter mit Alkohol und trocknet schnell durch Pressen zwischen Filtrirpapier. Es ist gut, nicht allzugrofse Mengen auf einmal darzustellen, da das feuchte Salz an der Luft sich bald gelblich färbt. Alkoholische Curcumalösung erzeugt mit Natriumnitromethan eine intensiv rothe Färbung. Es gelang nicht, aus Natriumnitromethan durch Einwirkung von Säurechloriden oder Brombenzol, welche heftig damit reagiren, gut charakterisirte

(1) Jahresber. f. 1872, 287.

Verbindungen in zur Untersuchung genügender Menge zu erhalten. — Von Chlor oder Brom wird das Nitromethan auch im Sonnenlicht nicht angegriffen. — Bei mehrwöchentlichem Stehen einer Mischung von Nitromethan, concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure entstand ein Product, das beim Destilliren äufserst heftig explodirte. — Giebt man in eine Retorte 10 Th. Chlorkalk und so viel Wasser, dafs ein dünner Brei entsteht, und versetzt mit 1 Th. Nitromethan, so geräth die Mischung unter Gasentwicklung und Schwärzung ins Sieden und es destillirt mit dem Wasser *Monochlornitromethan* $CH_2Cl . NO_2$ als ein dem Chlorpikrin ähnlich riechendes Oel über, das bei 98° siedet, nicht brennbar und schwerer als Wasser ist. — Auch auf Bromkalk wirkt Nitromethan ein, allein bei Anwendung von wenig Wasser ist die Reaction zu heftig und bei Anwendung von so viel Wasser, dafs dasselbe mit dem Bromkalk einen Brei bildet, entstehen nur äufserst geringe Mengen eines bei etwa 103° siedenden bromhaltigen Körpers. — Phosphorsäureanhydrid wirkt auf Nitromethan nicht ein. — Ebenso ist auch verdünnte oder concentrirte Schwefelsäure ohne Wirkung, aber Schwefelsäureanhydrid oder rauchende Schwefelsäure zersetzen das Nitromethan unter Bildung von Kohlenoxyd und schwefels. *Hydroxylamin* (1) :



$$CH_3 . NO_2 = CO + HO . NH_2.$$

Bezüglich der von Ad. Lieben und E. Paterno sowie von C. Friedel und R. D. Silva nachgewiesenen Bildung von *Methylalkohol* bei der trockenen Destillation des ameisens. Calciums vgl. diesen Bericht : „Säuren der Fettreihe.“

L. Henry (2) hat das *Methylenchloroacetat* $CH_2 \begin{matrix} <Cl \\ <C_2H_3O_2 \end{matrix}$ dargestellt durch Einleiten von trockenem Chlor in *kalt gehaltenen* Essigsäuremethyläther. Das Chlor wird anfangs heftig unter Wärmeentbindung absorbirt. Aus der bei 100 bis 120° siedenden

(1) Vgl. diesen Bericht : „Amine“. — (2) Bulletins de l'Académie royale de Belgique [2] **35**, No. 6; juin 1873; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 739.

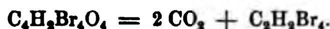
Fraction des Rohproductes erhält man nach Behandlung derselben mit wasserfreiem kohlens. Kalium durch weitere fractionirte Destillation das Methylenchloroacetat als eine an der Luft rauchende farblose bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem erstickendem Geruch und brennendem Geschmack. Es siedet unter einem Druck von 757 mm bei 115 bis 116° (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Spec. Gew. bei 14·2° = 1·1953. Dampfdichte = 3·70 (ber. 3·74). Es löst sich in Alkohol und Aether. Mit Wasser, in dem es sich nicht löst, zersetzt es sich schnell in Chlorwasserstoff, Essigsäure und Methylaldehyd. Noch rascher wird es in analoger Weise durch Alkalien zersetzt. In Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Es reagirt energisch auf wässeriges oder alkoholisches Ammoniak und Anilin und liefert beim Erwärmen mit essigs. Kalium in alkoholischer Lösung das *Methylendiacetat* $CH_2(C_2H_3O_2)_2$. Es reagirt auch in alkoholischer Lösung auf Schwefelcyankalium.

N. Tawildarow (1) hat durch Einwirkung von Brom auf Aethylbromid *gebromtes Aethylbromid* (Siedep. 114°), *Aethylenbromid* (Siedep. 131°) und *zweifach-gebromtes Aethylbromid* (Siedep. 187°) erhalten. Die ersteren beiden Verbindungen können nur durch eine alkoholische Lösung von Kaliumhydrosulfid von einander vollständig getrennt werden. Dabei bleibt das gebromte Aethylbromid $CH_3 . CHBr_2$ unverändert, während das Aethylenbromid das *Mercaptan des Glycols* $C_2H_6S_2$ liefert. Behandelt man das so gereinigte gebromte Aethylbromid mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak, so bildet sich *Collidin* (2), das bei 181° siedet. Bei Einwirkung von essigs. Kalium auf gebromtes Aethylbromid in alkoholischer Lösung entsteht *Aldehyd* und *Acetal*, aber *Glycoläther*, der sich hierbei nach Caventou (3) bilden soll, konnte nicht nachgewiesen werden. Beim Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd liefert das gebromte Aethylbromid nur *Aldehyd*. — Das zweifach-gebromte Aethylbromid $CH_2Br\text{-}CHBr_2$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1459 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1870, 807. — (3) Jahresber. f. 1861, 608.

wurde ferner erhalten durch Behandeln des Aethylenbromids mit Brom. Bei Einwirkung von Natriumäthylat bilden sich zwei isomere Verbindungen $C_2H_2Br_2$, von denen die eine bei 91°, die andere bei 161° siedet. — *Tetrabromäthan* $C_2H_2Br_4$ entsteht bei Einwirkung von Brom auf Aethylenbromid. Es siedet unter Zersetzung bei 209°, erstarrt noch nicht bei 20° und ist demnach isomer mit der bei Vereinigung von Acetylen und Brom entstehenden Verbindung (1).

Ed. Bourgoin (2) erhielt beim Erhitzen von 6·4 g Dibrombernsteinsäure, 2·5 g Brom und 8 cbcm (3) Wasser auf 190° ein *Tetrabromäthan* $C_2H_2Br_4$, welches durch Zersetzung eines Theiles der zuerst gebildeten Tetrabrombernsteinsäure entsteht:



$$C_4H_2Br_4O_4 = 2\,CO_2 + C_2H_2Br_4.$$

Es ist eine farblose, stark und aromatisch riechende, bei 206° siedende Flüssigkeit von brennendem süfsem Geschmack. Es ist in Wasser unlöslich und löst sich in Alkohol und Aether. Bei einer Temperatur von einigen Graden über 0 krystallisirt es.

Nach A. Geuther und F. Brockhoff (4) schmilzt *Perchloräthan* bei 179°.

Nach A. Boillot (5) entsteht beim Einleiten von ozonisirtem Sauerstoff oder ozonisirter Luft (6) in absoluten *Alkohol* Essigsäure, Ameisensäure und, wie es scheint, auch Essigäther. Aufserdem entsteht hierbei noch in sehr geringer Menge eine beim Verdunsten des Alkohols als weifses Pulver hinterbleibende Verbindung, welche auch in Wasser löslich ist.

Beim Erhitzen von *Natriumäthylat* entwickelt sich, nach V. Merz und W. Weith (7), Aethylen. Das dabei entstehende Aetznatron wirkt auf einen Theil des Natriumäthylats huminbildend ein, während ein anderer Theil unter Bildung von

(1) Jahresber. f. 1862, 443 u. 446. — (2) Ann. chim. phys. [4] **29**, 377; Bull. soc. chim. [2] **19**, 150; Compt. rend. **76**, 375. — (3) In Bull. soc. chim. [2] **19**, 150 ist angegeben: 10 cbcm. — (4) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. **7**, 364; J. pr. Chem. [2] **7**, 108. — (5) Compt. rend. **76**, 1132. — (6) Boillot benutzte hierbei den von Ihm S. 119 erwähnten Apparat. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1517.

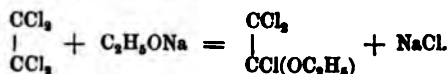
Wasserstoff durch das Aetznatron zu essigs. Natrium oxydirt wird.

A. Geuther und F. Brockhoff (1) theilten eine Untersuchung mit über die *Einwirkung einiger Chloride auf Natriumalkoholat. 1) Phosphorpentachlorid* wirkt auf alkoholfreies Natriumalkoholat lebhaft ein unter Bildung von Aethylchlorid, *Phosphorsäureäthyläther* $PO(OC_2H_5)_3$ (Siedep. 215°) und Chlornatrium :



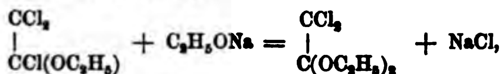
$$PCl_5 + C_2H_5ONa = POCl_3 + C_2H_5Cl + NaCl;$$
$$POCl_3 + 3\,C_2H_5ONa = PO(OC_2H_5)_3 + 3\,NaCl.$$

Daneben entsteht etwas Alkohol und ätherphosphors. Natrium. 2) *Natriumalkoholat gegen Perchloräthylen.* Die Einwirkung von Perchloräthylen auf alkoholhaltiges Natriumalkoholat wurde schon früher von Geuther und Fischer (2) untersucht. Geuther und Brockhoff geben jetzt folgende Erklärung für diese Reaction. Zuerst entsteht *Trichlor-äthoxyl-Aethylen* (Siedep. 153°) nach der Gleichung :



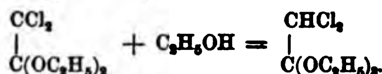
$$\begin{matrix} CCl_2 \\ | \\ CCl_2 \end{matrix} + C_2H_5ONa = \begin{matrix} CCl_2 \\ | \\ CCl(OC_2H_5) \end{matrix} + NaCl.$$

Dieses liefert dann bei weiterer Einwirkung von Natriumalkoholat das *Dichlor-diäthoxyl-Aethylen* :



$$\begin{matrix} CCl_2 \\ | \\ CCl(OC_2H_5) \end{matrix} + C_2H_5ONa = \begin{matrix} CCl_2 \\ | \\ C(OC_2H_5)_2 \end{matrix} + NaCl,$$

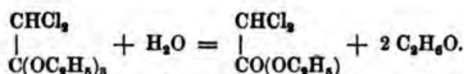
welches unter Aufnahme von Alkohol in den *dreibasischen Dichloressigsäureäthyläther* (Siedep. 205°) übergeht :



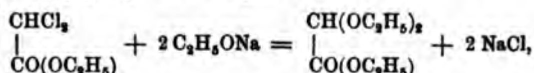
$$\begin{matrix} CCl_2 \\ | \\ C(OC_2H_5)_2 \end{matrix} + C_2H_5OH = \begin{matrix} CHCl_2 \\ | \\ C(OC_2H_5)_3. \end{matrix}$$

Letzterer liefert bei Einwirkung von Wasser, welches neben den braunen harzartigen Säuren entsteht, den *einbasischen Dichloressigsäureäthyläther* :

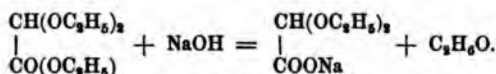
(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. **7**, 359; J. pr. Chem. [2] **7**, 101. — (2) Jahresber. f. 1864, 316.



Aus diesem Aether entsteht durch Umsetzung mit Natriumalkoholat *Diäthylglyoxylsäureäthyläther* :



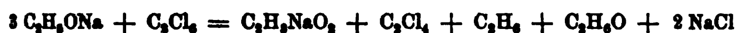
welcher bei der Einwirkung von durch Wasser entstehendem Aetznatron in das Natriumsalz der *Diäthylglyoxylsäure* übergeführt wird :



Durch besondere Versuche haben sich Geuther und Brockhoff überzeugt, dafs bei Einwirkung von Perchloräthylen auf alkoholhaltiges Natriumalkoholat um so mehr Trichlor-äthoxyl-Aethylen entsteht, je verhältnifsmäfsig kürzer die Einwirkung dauert und je niedriger die Temperatur ist, bei der sie erfolgt (1), und dafs das Trichlor-äthoxyl-Aethylen sehr leicht mit alkoholischem Natriumalkoholat ätherglyoxyls. Natrium liefert. Mit alkoholfreiem Natriumalkoholat liefert Perchloräthylen dieselben Producte, aber in geringerer Menge; gleichzeitig tritt ein mit blauer Flamme brennendes Gas auf. *3) Natriumalkoholat gegen Perchloräthan.* Es wurde in Aether gelöstes Perchloräthan (1 Mol.) mit alkoholfreiem Natriumalkoholat (6 Mol.) am Rückflufskühler, an dessen oberem Ende eine 250 mm tief unter Quecksilber tauchende Glasröhre befestigt war, erhitzt. Bei ca. 110° trat, nachdem der Aether meist fortdestillirt war, eine Reaction unter Entwicklung eines brennbaren Gases ein. Die darauf abdestillirte Flüssigkeit bestand aus Alkohol, Perchlor-

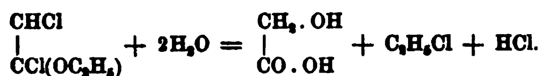
(1) Es wurde 1 Mol. Perchloräthylen mit 1 Mol. alkoholischem Natriumalkoholat 1 Stunde lang erhitzt, darauf mit Wasser versetzt, das abgeschiedene Oel fractionirt destillirt und das unter 130° Siedende (hauptsächlich Perchloräthylen) wieder von Neuem in gleicher Weise behandelt. Aus 60 g Perchloräthylen wurden 15 g Trichloräthoxyl-Aethylen, 1 g Höhersiedendes und 12·7 g ätherglyoxyls. Natrium erhalten.

äthylen, Trichlor-äthoxyl-Aethylen und dreibasischem Dichloressigsäureäthyläther, welche letzteren beide Producte der Einwirkung des Perchloräthylens auf Natriumalkoholat sind (s. o.). Der Destillationsrückstand enthielt unverändertes Natriumalkoholat, essigs. Natrium, ätherglyoxyls. Natrium, etwas oxals. Natrium und zwei braune harzige Verbindungen, von denen die eine bei Behandlung mit Wasser sich abschied, die andere aus der Lösung auf Zusatz von Salzsäure ausfiel. Wahrscheinlich wirkt bei dieser Reaction zuerst das Perchloräthan auf das Natriumalkoholat unter Bildung von essigs. Natrium, Perchloräthylen und Aethan im Sinne der Gleichung :



$$3\,C_2H_5ONa + C_2Cl_6 = C_2H_3NaO_2 + C_2Cl_4 + C_2H_6 + C_2H_6O + 2\,NaCl$$

und reagirt dann das Perchloräthylen in oben beschriebener Weise weiter auf das Alkoholat. *4) Natriumalkoholat gegen Trichloräthylenchlorid.* Auf alkoholfreies Natriumalkoholat wirkt Trichloräthylenchlorid (1) unter Bildung von Perchloräthylen, Alkohol und Chlornatrium ein. Mit alkoholhaltigem Natriumalkoholat reagirt es in derselben Weise. *5) Natriumalkoholat gegen Dichloräthylenchlorid.* Das Dichloräthylenchlorid (1) (Siedep. 135·1°; corr.) wirkt sehr lebhaft auf alkoholhaltiges Natriumalkoholat ein und liefert damit *Dichlor-äthoxyl-Aethylen* $\begin{array}{l}CHCl\\ |\\ CCl(OC_2H_5)\end{array}$. Letzteres ist eine farblose, bei 128·2° (corr.) siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem, hintennach scharfem Geruch, welche mit Wasser ohne Veränderung zu erleiden gewaschen werden kann. Spec. Gew. bei 10° = 1·08. An feuchter Luft zersetzt es sich mit der Zeit. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° entsteht *Glycolsäure*, Aethylchlorid und Chlorwasserstoff :



$$\begin{array}{l}CHCl\\ |\\ CCl(OC_2H_5)\end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l}CH_2.OH\\ |\\ CO.OH\end{array} + C_2H_5Cl + HCl.$$

Durch überschüssiges alkoholisches Natriumalkoholat wird das

(1) Dasselbe war durch Einwirkung von Chlor auf Aethylenchlorid im hellen Tageslicht erhalten.

Dichlor-äthoxyl-Aethylen in das Natriumsalz der *Aetherglycolsäure* verwandelt. Als Zwischenglied tritt dabei auch, wie es scheint, etwas *Monochloressigsäureäther* auf. Wirkt auf das Dichlor-äthoxyl-Aethylen nicht überschüssiges Natriumalkoholat, sondern eine viel geringere Menge, als zur Umsetzung der ganzen Menge nöthig ist, so wird ebenfalls Aetherglycolsäure gebildet, wobei noch Aethylchlorid, Monochloressigsäureäther und Chlorwasserstoff entsteht. *6) Natriumalkoholat gegen Monochloräthylenchlorid.* Bei Einwirkung von Monochloräthylenchlorid auf überschüssiges alkoholisches oder alkoholfreies Natriumalkoholat entsteht hauptsächlich *Dichloräthylen* $C_2H_2Cl_2$ und eine kleine Menge von Essigsäure. 7) Bei Einwirkung von *Perchlormethan auf* alkoholfreies *Natriumalkoholat* wurden neben kohlens. Salz und einer Spur oxals. Salz nur zwei braun gefärbte Verbindungen erhalten.

P. Schützenberger (1) hat Seine (2) Untersuchung über die *Verbindung von Aethyläther mit Brom* unter Anführung der Analysen veröffentlicht.

Zur *Darstellung von Aethylen* empfehlen E. Erlenmeyer und H. Bunte (3), in einen Kolben von 2 bis 3 Liter Inhalt 25 g Alkohol und 150 g Schwefelsäure zu geben, den Kolben darauf in einem Sandbade zu erhitzen und ein Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Schwefelsäure, das ohne Abkühlung dargestellt wird, nachtropfen zu lassen. Der Kolbeninhalt färbt sich zwar sehr bald schwarz, aber es findet nur ein geringes Schäumen statt. — Erlenmeyer und Bunte beschreiben ferner einen durch Zeichnung verdeutlichten *Apparat zur Darstellung von Aethylenbromid.* Derselbe ist in folgender Weise zusammengestellt : Kolben zur Entwicklung des Aethylens nach dem oben angegebenen Verfahren, leere Woulf'sche Flasche, Woulf'sche Flasche mit Schwefelsäure, zwei Woulf'sche Flaschen mit Kali- oder Natronlauge, wenig aufwärts gerichteter

(1) Bull. soc. chim. [2] **19**, 8; im Ausz. Ann. Chem. Pharm. **167**, 86. — (2) Jahresber. f. 1872, 802. — (3) Ann. Chem. Pharm. **168**, 64.

Liebig'scher Kühler, dessen Kühlrohr am unteren Ende aufwärts gebogen ist, Woulf'sche Flasche mit Brom und etwas Wasser, Woulf'sche Flasche, auf deren Boden sich eine 4 bis 5 cm hohe Schicht von Glasscherben befindet und deren übriger Raum bis nahe an die Schulter mit gekörntem Natronkalk gefüllt ist. Durch Einblasen von Luft in die letzte Flasche läfst man so viel Brom in die Kühlröhre übersteigen, dafs diese sich bis zur Hälfte damit füllt und verbindet dann das Kühlrohr mit dem Aethylenentwicklungsapparat, nachdem man aus diesem die Luft durch Aethylen verdrängt hat. Mittelst dieses Apparates lassen sich in 7 Stunden 1000 bis 1100 g Aethylenbromid darstellen.

Ein Gemisch von *Aethylen* und ozonisirtem Sauerstoff detonirt, nach A. Houzeau und A. Renard (1), heftig und zwar ohne Mitwirkung von Licht, Wärme oder Elektricität, nur mufs der Sauerstoff stark genug ozonisirt sein (2). Bei langsamer Oxydation des Aethylens durch schwach ozonisirten Sauerstoff entsteht Ameisensäure und Kohlensäure; dabei bilden sich dicke weifse Nebel, welche durch verdünnte Schwefelsäure vollständig absorbirt werden. — *Methan* scheint bei gewöhnlicher Temperatur von Ozon nicht angegriffen zu werden.

Nach V. Meyer und C. Wurster (3) siedet *Chlorjodäthylen* bei 137 bis 138°.

Lagermark (4) machte Mittheilung über *isomere Aethylenbromjodide* C_2H_4BrJ. Zwei derselben, das bei 142° und das bei 162° siedende, hatte Reboul (5) durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Monobromäthylen C_2H_3Br erhalten. Lagermark hat nun eine dritte Modification durch Einleiten von Aethylen in ein Gemisch gleicher Moleküle von Brom und Jod dargestellt. Das so erhaltene Aethylenbromjodid ist farblos,

(1) Compt. rend. **76**, 572; Ann. Chem. Pharm. **170**, 123. — (2) Das von Houzeau und Renard zu diesen Versuchen verwandte ozonisirte Sauerstoffgas enthielt im Minimum 60 mg Ozon im Liter. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 964 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1211 (Corresp.). — (5) Jahresber. f. 1870, 439.

schmilzt bei 25·5° und erstarrt in prismatischen Krystallen. Bei gewöhnlichem Druck siedet es unter theilweiser Zersetzung bei 150°. Bei Einwirkung einer alkoholischen Lösung von essigs. Natrium entsteht das *Glycolacetojodhydrin* $C_2H_4(C_2H_3O_2)J$. Für die beiden anderen durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Monobromäthylen dargestellten isomeren Verbindungen fand Lagermark die Siedepunkte 142 bis 143° und 160 bis 162°. Nach Lagermark entsteht bei Einwirkung von Bromwasserstoff auf Monojodäthylen C_2H_3J ein viertes Aethylenbromjodid.

W. Städel (1) erhielt durch Einwirkung von Chlor auf reines *Aethylidenchlorid Monochloräthylenchlorid* $\begin{matrix} CHCl_2 \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}$ und *Dichloräthylchlorid* $\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$.

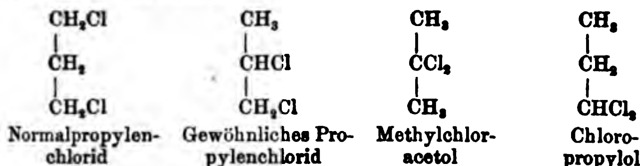
A. Ladenburg und E. Demole (2) haben das von Simpson (3) und von Lorenço (4) beschriebene *Glycolacetochlorhydrin* $C_2H_4(O . C_2H_3O)Cl$ durch 5- bis 6stündiges Erhitzen von 1 Th. Aethylenchlorhydrat mit $1^1/_2$ Th. Essigsäureanhydrid auf 110° dargestellt. Das aus dem Reactionsproduct mit Wasser gefällte, mit verdünnter Sodalösung gewaschene und mit kohlens. Kalium getrocknete Glycolacetochlorhydrin destillirte gröſstentheils zwischen 143 und 145°. Die Dampfdichtebestimmung ergab als Molekulargewicht die Zahl 117·6 (berechnet 122·5).

Prunier (5) erhielt bei Behandlung von *Propylenbromid* (Siedep. 138 bis 143°) mit Zink und Essigsäure neben Propylen mehrere *Polymere des Propylens.* Das entstandene flüssige Product zerlegte sich bei der fractionirten Destillation in einen bei 70 bis 80°, einen bei 330 bis 340° und einen über 350° siedenden Theil. Das zuerst Uebergegangene hält Prunier für *Dipropylen* C_6H_{12}, die zwischen 330 und 340° siedende Flüssigkeit,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1403. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1023. — (3) Jahresber. f. 1859, 487. — (4) Jahresber. f. 1860, 439. — (5) Compt. rend. 76, 98.

welche etwa $^1/_5$ des Rohproductes ausmacht, für *Hexapropylen* $C_{18}H_{36}$. Dampfdichtebestimmungen wurden nicht ausgeführt.

Von den der Theorie nach möglichen Dichlorpropanen :



hat E. Reboul (1) die zwei bis jetzt noch nicht bekannten Chloride, das Normalpropylenchlorid und das Chloropropylol dargestellt. Das *Normalpropylenchlorid* CH_2Cl-CH_2-CH_2Cl erhält man durch 15stündiges Erhitzen von Normalpropylenbromid vom Siedep. 162 bis 163° (2) mit überschüssigem Quecksilberchlorid auf 160° und Rectificiren des Productes. Es ist eine angenehm riechende, bei 117° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. bei 15° = 1·201. Mit alkoholischer Kalilauge liefert es Allylchlorid und Aethylallyläther. — Die von Reboul *Chloropropylol* genannte Verbindung CH_3-CH_2-$CHCl_2$ entsteht beim Zutropfen von Propylaldehyd zu Phosphorpentachlorid. Nach Beendigung der Reaction wird abdestillirt, das Destillat mit kaltem Wasser zur Zersetzung des Phosphoroxychlorids behandelt, mit Kalilauge gewaschen, getrocknet und rectificirt. Es siedet zwischen 84 und 87° und besitzt einen eigenthümlichen zwiebelartigen Geruch. Das *gewöhnliche Propylenchlorid* CH_3-$CHCl$-CH_2Cl bildet sich bei 18stündigem Erhitzen von Allylchlorid mit sehr concentrirter Salzsäure auf 100°. — *Methylchloracetol* entsteht bei directer Vereinigung von Allylen mit Chlorwasserstoff (3).

E. Brackebusch (4) hat durch Destillation eines Gemenges von Tribromhydrin (aus Allyljodid) mit salpetrigs. Silber *Trinitroglyceryl* dargestellt. Bei Einwirkung von Natrium auf dasselbe entsteht ein bräunliches Product, welches nicht rein

(1) Compt. rend. 76, 1270. — (2) Jahresber. f. 1872, 319. — (3) Jahresber. f. 1872, 320. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1289.

erhalten werden konnte. Versetzt man mit alkoholischer Kalilauge, so scheidet sich das Trikaliumsalz als weifses Pulver aus. Durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser oder Auswaschen mit absolutem Alkohol erhält man letzteres rein. Bei Behandlung des Trinitroglyceryls mit Eisen und Essigsäure entsteht *Glyceryltriamin.*

C. Friedel und R. D. Silva (1) haben, anknüpfend an die Bemerkungen von Berthelot (2) über die von Ihnen (3) ausgeführte *Synthese des Glycerins,* jetzt das Glycerin unter Anwendung eines Propylenchlorids dargestellt, welches durch Ueberführung von Aceton in Isopropylalkohol, Umwandlung des letzteren in Propylen und Ueberführung des Propylens in das Chlorid erhalten worden war. Zur Darstellung des *Propylens* empfehlen Friedel und Silva, Isopropylalkohol (250 g) mit geschmolzenem Chlorzink (650 g) 24 Stunden lang stehen zu lassen und das Gemisch darauf zu erhitzen, wobei sich sehr regelmäfsig das Propylen entwickelt. Das durch Einleiten desselben in eine concentrirte Lösung von Chlorjod erhaltene Propylenchlorojodid wurde in Propylenchlorid übergeführt durch Uebergiefsen mit Wasser und Einleiten von Chlor bis zur Wiederauflösung des zuerst abgeschiedenen Jods. Das gereinigte Propylenchlorid wurde darauf in kleinen Mengen mit trockenem Chlorjod auf 140° acht Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, diese dann zur Entfernung der gebildeten Salzsäure geöffnet und nach dem Zuschmelzen wieder 8 Stunden lang auf 140° erhitzt. Zur Entfernung des abgeschiedenen Jods wurde der Röhreninhalt mit Wasser versetzt und darauf so lange Chlor eingeleitet, bis sich alles Jod als Chlorjod im Wasser gelöst hatte. Bei der fractionirten Destillation des vom Wasser getrennten und getrockneten Productes, welches 145·9 g wog, wurden 18·8 g unreines Trichlorhydrin vom Siedep. 150 bis 160° erhalten, welches der Analyse nach etwa 50 Proc. Tetrachlor-

(1) Compt. rend. **76**, 1594. — (2) Jahresber. f. 1872, 331. — (3) Jahresber. f. 1872, 329.

propan enthielt. Dieses unreine Trichlorhydrin lieferte beim Erhitzen mit Wasser auf 180° eine kleine Menge Glycerin, welches durch Ueberführung in Acroleïn und Allyljodid als solches identificirt wurde.

Einer Abhandlung von Fr. Nitsche (1) über *Glycerin* entnehmen wir Folgendes. Im Jahre 1870 fand K. Kraut eine Methode zur Darstellung des Glycerins in Krystallen (2). Nach dieser Methode wird in der Fabrik von F. A. Sarg's Sohn und Comp. in Liesing bei Wien das Glycerin durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Krystalle werden in der Centrifuge von der anhaftenden Mutterlauge befreit und, nachdem sie trocken geworden sind, geschmolzen. Die Glycerinkrystalle sind monoklin, absolut farblos, von rein süfsem Geschmack, sehr stark lichtbrechend und schmelzen bei 20° zu Glycerin von $30^1/_2$° Baumé.

Erhitzt man, nach F. Schlagdenhauffen (3), *Glycerin* mit der doppelten Menge von *Schwefelnatrium* mäfsig stark, so destillirt im Verlauf mehrerer Stunden eine Flüssigkeit über. Bei fractionirter Destillation derselben erhält man neben höher siedenden Verbindungen ein bei 58° siedendes, ätherisch und zwiebelartig riechendes Product, dessen spec. Gew. bei 15° = 0·825 ist. Die alkoholische Lösung desselben wird durch Goldchlorid weifs, durch salpeters. Silber hellgelb, durch essigs. Blei orangegelb und durch Quecksilberchlorid weifs gefällt. Durch Salpetersäure wird es heftig angegriffen. Quecksilberoxyd löst sich darin und beim Eintragen bis zur Sättigung bilden sich zwei Schichten, von denen die untere krystallinisch erstarrt. Die Krystalle lösen sich leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff. Aus Alkohol krystallisirt diese Verbindung in seideglänzenden Nadeln, die bei 35° schmelzen.

O. Lange (4) hat *Glycerin in Aceton* übergeführt, indem Er das bei Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin entstehende

(1) Dingl. pol. J. **209**, 145. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1867, 573. — (3) Compt. rend. **76**, 1021. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 98.

Dichlordibromaceton (1) mehrere Wochen lang mit Wasser und granulirtem Zink digerirte. Durch etwas Schwefelsäure und zeitweises Erwärmen wurde die Reaction eingeleitet und begünstigt. Eine höhere Temperatur als 40° hemmt die Reaction, da das alsdann schmelzende Dichlordibromaceton das Zink umhüllt. Durch Destillation der Flüssigkeit und Entwässern mit Chlorcalcium wurde neben einem Brom enthaltenden Körper (Isopropylbromid ?) Aceton erhalten, welches von ersterem durch Ueberführung in die Natriumdisulfitverbindung getrennt wurde. Auch durch Jodwasserstoff gelang die Reduction des Dichlordibromacetons zu Aceton. Eine theilweise Reduction desselben konnte jedoch nicht erreicht werden.

W. Markownikoff (2) machte Mittheilung über *Dichlorhydrin* und das *Verhalten desselben bei der Oxydation* (3). Das reine Dichlorhydrin ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 171 bis 171·5° siedet. Spec. Gew. bei 19° = 1·383. Es löst sich bei 19° in 9 Vol. Wasser. Das rohe gewöhnliche Dichlorhydrin enthält Acetodichlorhydrin. — Chromsäurelösung wirkt energisch auf Dichlorhydrin ein. Das Product geht bei nachheriger Destillation gröſstentheils beim Siedepunkt des Dichlorhydrins über. Beim Erkalten setzen die höheren und niederen Fractionen Krystalle von *Dichloraceton* ab, welches sich mit Natriumdisulfit verbindet. Der unverbundene Theil des Oeles ist unverändertes Dichlorhydrin. Das so erhaltene Dichloraceton krystallisirt in rhombischen Tafeln, die bei 43° schmelzen, und ist daher verschieden von dem bei directer Chlorirung von Aceton entstehenden Dichloraceton (4). Es besitzt einen stechenden Geruch. Die *Natriumdisulfitverbindung* $C_3H_4Cl_2O, NaHSO_3 + 3 H_2O$ ist in Wasser löslich und krystallisirt in langen vierseitigen Prismen. Daſs in dem rohen Dichlorhydrin nicht die isomere Verbindung $CHCl_2$-CH_2-$CH_2(OH)$ (5) vorhanden

(1) Jahresber. f. 1870, 483. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1210 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1871, 403; f. 1872, 327 u. f. — (4) Jahresber. f. 1859, 345; f. 1865, 318; f. 1871, 529, 530 u. 562 Anm. (2); f. 1872, 455. — (5) Jahresber. f. 1870, 472; f. 1872, 327.

ist, geht daraus hervor, dafs bei der Oxydation von Dichlorhydrin von verschiedenen Siedepunkten (172 bis 185°) nur das krystallinische Dichloraceton erhalten wurde.

Ad. Claus (1) berichtet ausführlicher über Seine (2) in Gemeinschaft mit Nahmmacher und Kölver gemachten Erfahrungen über die *Darstellung des Dichlorhydrins.* — Claus (3) theilte ferner Seine (4) gemeinschaftlich mit Nahmmacher ausgeführte Untersuchung über *Dijodhydrin* ausführlicher mit.

Nach W. Hartenstein (5) erhält man nach dem von Pazschke (6) zur Darstellung von *Epicyanhydrin* $\begin{array}{l} CH_2.CN \\ CH \\ CH_2 \end{array}\!\!>O$ angegebenen Verfahren nur dann reichliche Mengen dieses Körpers, wenn man dabei ein völlig alkalifreies (durch Schmelzen von entwässertem Blutlaugensalz frisch dargestelltes) Cyankalium verwendet. Bei Anwendung von käuflichem oder durch Einleiten von Blausäure in alkoholische Kalilauge dargestelltem Cyankalium wurden nur sehr geringe Mengen von Epicyanhydrin erhalten. Der Schmelzp. des letzteren liegt bei 163°. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure liefert es leicht *Epihydrincarbonsäure* (7).

Glinsky (8) erhielt durch Einwirkung von wässerigen Haloïdsäuren auf die von Ihm (9) als „*Cyanchlorhydrin des Aethylglycerins*“ beschriebene Verbindung Chlormilchsäure und Essigsäure. Er stellt für diese Verbindung die Constitutionsformel $CH_2Cl.CH(OH).CO.CH_2.CN$ auf. — Butlerow (10) bemerkt hierzu, dafs dieselbe eher als ein ätherartiger Körper: $CH_2Cl.CH(CN).O.CO.CH_3$ zu betrachten sei.

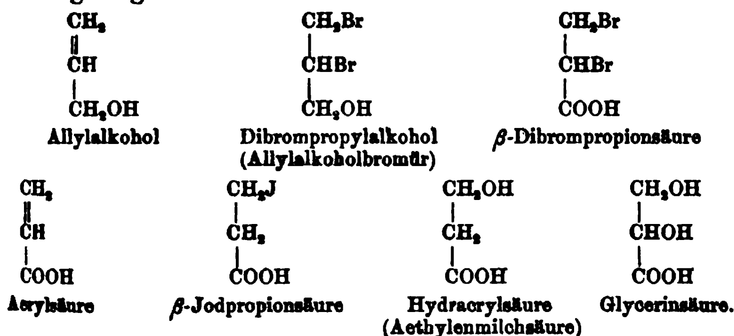
(1) Ann. Chem. Pharm. **168**, 42; Ann. chim. phys. [4] **28**, 180. — (2) Jahresber. f. 1872, 327, Anm. (7). — (3) Ann. Chem. Pharm. **168**, 21. (4) Jahresber. f. 1872, 328. — (5) J. pr. Chem. [2] **7**, 297. — (6) Jahresber. f. 1870, 481. — (7) Vgl. diesen Bericht: Säuren der Fettreihe. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1256 (Corresp.). — (9) Jahresber. f. 1870, 441. — (10) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1257 (Corresp.).

A. Kekulé und A. Rinne (1) haben, ausgehend von der Ansicht, dafs dem Allylalkohol die Formel CH_2=CH-CH_2-OH, und der Crotonsäure die Formel CH_3-CH=CH-CO_2H zukomme, Versuche zur Entscheidung der Frage angestellt, bei welchem Schritte der Umwandlung des Allylalkohols in Crotonsäure die Verschiebung der dichteren Bindung stattfinde. Sie haben aus Glycerin durch Oxalsäure direct dargestellten *Allylalkohol* in das Jodid (Siedep. 101°) umgewandelt und aus diesem durch den Oxalsäureallyläther (Siedep. 115·5°, Quecksilberfaden ganz im Dampf) den Alkohol regenerirt. Der so dargestellte Allylalkohol (Siedep. 95 bis 96°, Quecksilberfaden ganz im Dampf) erwies sich mit dem ursprünglich dargestellten als absolut identisch, wonach die Annahme, bei der Bildung des Jodids aus dem Alkohol erfolge eine Umlagerung, nicht wohl zulässig ist. — — Der Allylalkohol wird, wie schon Rinne und Tollens (2) fanden, von verdünnter Chromsäure leicht angegriffen. Schon in der Kälte tritt der Geruch des Acroleïns auf und es entweicht Kohlensäure. Wird nach einiger Zeit destillirt, so findet sich im Destillat Ameisensäure. Essigsäure wird nicht gebildet. Bei Behandlung des Allylalkohols mit Salpetersäure zeigt sich kein Geruch nach Acroleïn. Im Destillat findet sich Ameisensäure, aber keine Essigsäure, im Rückstand viel Oxalsäure. — Bei der Oxydation von *Allyljodid* mit Chromsäure wurde neben Kohlensäure Ameisensäure, aber keine Essigsäure erhalten. Auch Salpetersäure lieferte keine Essigsäure, aber Ameisensäure und Oxalsäure. — Das zu den folgenden Versuchen verwandte *Allylcyanid* war aus reinem Allyljodid und reinem Cyankalium dargestellt und siedete nach sorgfältiger Rectification bei 115 bis 117°. Wird das Allylcyanid mit Chromsäure oxydirt, so tritt sofort der Geruch nach Essigsäure auf und das Destillat besteht aus fast reiner Essigsäure. Von Salpetersäure wird das Allylcyanid schon n der Kälte leicht angegriffen und bei nachherigem Destilliren geht Essigsäure über, während Oxalsäure hinterbleibt. Diese

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 386. — (2) Jahresber. f. 1871, 408.

Versuche bestätigen demnach von Neuem, dafs der Allylalkohol nach der Formel CH_2=CH-CH_2-OH constituirt ist, dafs das Allyljodid in seiner Structur dem Allylalkohol entspricht : CH_2=CH-CH_2J, und dafs das Allylcyanid das wahre Nitril der Crotonsäure ist : CH_3-CH=CH-CN. Die Annahme, das Cyanid entspreche in seiner Structur dem Allylalkohol und dem Allyljodid, und es werde bei Einwirkung von Oxydationsmitteln zunächst in Crotonsäure übergeführt, die erst später der Oxydation unterliege, ist nicht wohl zulässig, da das Cyanid sehr leicht, die Crotonsäure dagegen sehr schwer oxydirt wird. Man darf also wohl als feststehend betrachten, dafs bei der Umwandlung des Allylalkohols in Crotonsäure eine Verschiebung der dichteren Bindung dann stattfindet, wenn das Jodid in das Cyanid übergeführt wird.

B. Tollens (1) discutirt die für die *Allyl- und Acrylderivate* vorgeschlagenen Constitutionsformeln und kommt zu dem Resultat, dafs die folgenden Formeln den Thatsachen am Besten Rechnung tragen :



H. v. Gegerfelt (2) hat Seine (3) frühere Angabe, dafs bei *Einwirkung von unterchloriger Säure auf Allylchlorür* das *Allylalkoholchlorür* (4) entsteht, bei Wiederholung Seiner Versuche bestätigt gefunden. Während Henry (5) angab, dafs

(1) Ann. Chem. Pharm. **167**, 257. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 720. — (3) Jahresber. f. 1870, 465. — (4) Jahresber. f. 1870, 459. — (5) Jahresber. f. 1870, 465.

hierbei gewöhnliches Dichlorhydrin entstehe, konnte v. Gegerfelt die Bildung des letzteren nicht nachweisen. Das von v. Gegerfelt erhaltene Allylalkoholchlorür siedete constant bei 183° (Thermometer im Dampf, Barometerstand 753·3 mm). Es lieferte bei Behandlung mit wässeriger Kalilauge Epichlorhydrin, das durch Salzsäure in gewöhnliches Dichlorhydrin vom Siedep. 176 bis 177° (Thermometer im Dampf) übergeführt wurde (1).

A. Rinne (2) hat eine *Verbindung von Allylcyanid mit Aethylalkohol* C_4H_5N, C_2H_6O (3) dargestellt. Man erhält sie durch 10stündiges Erhitzen von Allyljodid mit Cyankalium und Alkohol im Wasserbade. Sie besitzt einen angenehmen, dem des Allylcyanids ähnlichen Geruch und siedet constant bei 173 bis 174°. Bei Einwirkung von Kali entsteht Crotonsäure und Ammoniak, wobei der Aethylalkohol als solcher abgespalten wird.

Nach L. Henry (4) entsteht bei der Darstellung des Propargylalkohols (5) durch Einwirkung von Aetzkali auf Monobromallylalkohol noch *Monobromallyläther* $(C_3H_4Br)_2O$ in beträchtlicher Menge. Er ist eine farblose, bei 212 bis 215° siedende Flüssigkeit von ziemlich schwachem Geruch. Spec. Gew. bei 17° = 1·7. Dampfdichte = 8·91.

W. Hartenstein (6) theilte eine Untersuchung über *Isoallylen* und Derivate desselben mit, welche zum Theil eine Wiederholung der hierauf bezüglichen früheren Untersuchung von Friedel und Silva (7) ist. Wie Friedel und Silva erhielt Hartenstein durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Dichlorhydrin (aus Epichlorhydrin und Salzsäure) eine Verbindung von der Formel $C_3H_4Cl_2$ (8). Hartenstein nennt die-

(1) Jahresber. f. 1871, 408. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 389. — (3) Jahresber. f. 1870, 450. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 729. — (5) Jahresber. f. 1872, 335. — (6) J. pr. Chem. [2] 7, 310. — (7) Jahresber. f. 1872, 324. — (8) Tröpfelt man Dichlorhydrin zu Phosphorsäureanhydrid (gleiche Moleküle), so entsteht unter starker Erhitzung eine schwarzbraune breiige Masse. Bei der nachherigen Destillation darf nicht zu stark erhitzt werden, weil sonst unter starkem Schäumen und Chlorwasserstoffentwickelung theilweise Zersetzung eintritt.

selbe *Allylendichlorid* und giebt ihr die Formel $(CH_2Cl)C(CH_2Cl)$, während Friedel und Silva für dieses Dichlorpropylen die Formel CH_2Cl-CH-CHCl aufstellten. Hartenstein beschreibt dasselbe als eine bei 109° siedende, wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von süfsem Geschmack und angenehm süfsem, schwach stechendem Geruch. Es ist in Wasser fast unlöslich, dagegen mischbar mit Alkohol und Aether. Spec. Gew. bei 17·5° = 1·233. — Mit Brom vereinigt es sich zu dem schon von Friedel und Silva dargestellten *Dichlordibrompropan (Dibromallylendichlorid)* $C_3H_4Cl_2Br_2$. Dieses ist ein bei 212° siedendes, wasserhelles, dickflüssiges Oel, welches einen terpentinartigen Geruch und brennenden Geschmack besitzt. Es ist nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether löslich. Spec. Gew. bei 17·5° = 2·083. — Das Allylendichlorid nimmt unter bedeutender Erhitzung trockenes Chlor ohne Chlorwasserstoffentwickelung begierig auf und geht dabei in *Allylentetrachlorid* $C_3H_4Cl_4$ über. Letzteres ist eine bei 171° siedende farblose Flüssigkeit, welche einen durchdringenden Geruch nach Terpentinöl besitzt und süfs, dann brennend schmeckt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Spec. Gew. bei 17·5° = 1·503. Es ist isomer mit Tetrachlorglycid (1) und Dichloracetonchlorid (2). — Tröpfelt man Allylendichlorid zu unter Benzol befindlichem Natrium, so entwickelt sich gasförmiges *Isoallylen*, welchem Hartenstein die Formel $(CH_2)C(CH_2)$ beilegt, während es bei Annahme der von Friedel und Silva für das Dichlorid aufgestellten Formel als $(CH_2)CH(CH)$ zu betrachten wäre. Es fällt ammoniakalische Silberlösung nicht. Mit Brom vereinigt sich das Isoallylen zu einer Verbindung, welche in Aether leicht löslich ist, daraus in dünnen bei 195° schmelzenden Blättchen krystallisirt, einen äufserst unangenehmen Geruch besitzt und wahrscheinlich das Tetrabromid $C_3H_4Br_4$ ist.

Nach A. Pinner (3) liefert das *Dichlordibrompropylen* (4)

(1) Jahresber. f. 1865, 504. — (2) Jahresber. f. 1865, 318. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 205. — (4) Jahresber. f. 1870, 605.

$C_3H_2Cl_2Br_2$, welches man durch Behandlung des aus Crotonchloral entstehenden Dichlorallylens mit Brom erhält, beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge *Dichlormonobromallylen* C_3HCl_2Br. Letzteres ist eine bei 143° siedende, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, die, ebenso wie das Dichlorallylen, schon nach kurzer Zeit einen phosgenartigen unangenehmen Geruch annimmt. Es vereinigt sich mit Brom zu *Dichlortribrompropylen* $C_3HCl_2Br_3$, das gut krystallisirt. Die Dämpfe desselben reizen zu Thränen. Fügt man zur Lösung desselben in Alkohol alkoholische Kalilauge, so scheidet sich alsbald Bromkalium aus und es entsteht wieder das bei 143° siedende Dichlormonobromallylen. Digerirt man das Dichlortribrompropylen mehrere Stunden lang mit Brom bei 160°, so entsteht *Dichlortetrabrompropylen* $C_3Cl_2Br_4$. — Bei Zersetzung von nicht ganz reinem Crotonchloral mit Natronlauge erhielt Pinner neben Dichlorallylen *Trichlorpropylen* $C_3H_3Cl_3$, das jedoch nicht vollständig gereinigt werden konnte. Es ist eine angenehm riechende, bei 138 bis 140° siedende Flüssigkeit. Dampfdichte = 67 (ber. 72·7). Natronlauge wirkt in der Kälte wenig darauf ein, alkoholische Kalilauge dagegen verwandelt es schon nach kurzer Zeit in Dichlorallylen. Mit Brom vereinigt es sich langsam zu *Trichlordibrompropan*.

L. Henry (1) machte weitere Mittheilung über Propargylverbindungen (2). Der reine *Propargylalkohol* $C_3H_3 . OH$ siedet bei 114 bis 115°. Er verbindet sich lebhaft mit Baryumoxyd, wobei ein in kleinen Blättchen krystallisirendes Product entsteht, dem die Formel $(HO . C_3H_2)_2Ba + C_3H_3 . OH$ zukommt. Bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Propargylalkohol entsteht ein Additionsproduct, aber kein Propargylchlorid. — Das *Propargylbromid* C_3H_3Br entsteht neben beträchtlichen Mengen des Bromwasserstoffadditionsproductes $C_3H_4Br_2$ durch Einwirkung von Phosphorbromür PBr_3 auf Propargylalkohol. Es siedet bei 88 bis 90°. Spec. Gew. bei 20° = 1·52. — Bei Behandlung von Propargylalkohol mit Jod und rothem Phosphor ent-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 728. — (2) Jahresber. f. 1872, 335.

steht ein Product, welches gegen 120° zu sieden scheint und sich bei der Destillation gröfstentheils zersetzt. — Den *Essigsäure-Propargyläther* erhält man leicht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Propargylalkohol. Er ist eine ziemlich unangenehm riechende, bei 124 bis 125° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. bei 12° = 1·0031. Bei Einwirkung von Propargylbromid auf Sulfocyankalium in alkoholischer Lösung entsteht leicht die Verbindung C_3H_3 . CNS als ölige, stark nach Senföl riechende Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen vollständig zersetzt.

Ad. Lieben und A. Rossi (1) haben mehrere *Normalbutylverbindungen*, welche die Butylgruppe zwei- oder dreimal enthalten, dargestellt, da gerade diese Verbindungen sich durch ihre Siedepunkte am meisten von den isomeren unterscheiden. Der *Normalbutyläther* $(C_4H_9)_2O$ wurde durch längeres Erhitzen von Natriumbutylat mit Butyljodid am Rückflufskühler erhalten. Dabei bildete sich etwas Butylen. Durch mehrmalige Destillation über Natrium wird der Aether von Butylalkohol befreit. Er siedet unter dem auf 0° reducirten Barometerstand von 741·5 mm bei 140·5° (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Spec. Gew. bei 0° = 0·784; bei 20° = 0·7685; bei 40° = 0·7555. — Ferner wurde noch untersucht : Kohlensäurebutyläther (Siedep. 207°, corr.), Tributylamin (Siedep. 211 bis 215°, corr.), Butylschwefelsäure und Normalvaleriansäureäthyläther (Siedep. 144·6°, corr.). Bezüglich dieser Verbindungen verweisen wir auf das in den betreffenden Abschnitten dieses Berichtes Mitgetheilte.

Grabowsky und Saytzeff (2) haben einige *Schwefelverbindungen der isomeren Butylalkohole* untersucht. Das *Normal-Butylmercaptan* siedet bei 97 bis 98° und giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure *Butylsulfosäure*, deren Baryumsalz mit 1 Mol. H_2O in Tafeln krystallisirt, die an trockener Luft verwittern. — Das *Normal-Butylsulfid* siedet bei 182°. Spec. Gew. bei 0° = 0·8523. Das *Isobutylsulfid* (aus Gährungsalkohol) siedet

(1) Ann. Chem. Pharm. **165**, 109; Gazz. chim. ital. 1878, 20. — (2) Deutsch. ch. Ges Ber. 1878, 1256 (Corresp.).

bei 172 bis 173° und giebt ein in Nadeln krystallisirendes Oxyd, das bei 41° schmilzt.

A. Butlerow (1) theilt mit, dafs es bei der von Linnemann (2) angegebenen Methode zur *Darstellung von Trimethylcarbinol* durch Einwirkung von Isobutyljodid auf Silberoxyd und Eisessig auf die Ausbeute an Trimethylcarbinol ohne Einflufs ist, ob die von Linnemann angegebene Menge von Silberoxyd oder nur wenig mehr als die theoretische Menge angewandt wird, ob das Isobutyljodid auf einmal oder nach und nach zugesetzt wird, und endlich, ob das Silberoxyd durch Auspressen von Wasser befreit oder nach blofsem Abdecantiren des Wassers zur Anwendung gebracht wird. Die Menge von alkoholischem Rohproduct, welche Butlerow bei Seinen Versuchen erhielt, war zwar die nämliche, wie sie Linnemann als Ausbeute von Trimethylcarbinol angiebt (etwa 8 g aus 30 g Jodid), aber bei der Destillation dieses Rohproductes mit dem Linnemann'schen Dephlegmator erhielt Er immer nur 4 g oder etwas mehr von dem bei 80 bis 90° siedenden Alkohol neben 2 g eines von 90 bis 100° siedenden Gemenges, während der höher siedende Rest Isobutylalkohol war. Auch bei einigen Operationen, bei denen 300 bis 400 g Jodid auf einmal angewandt wurden, war das Mengenverhältnifs der gebildeten Alkohole immer dasselbe.— Ed. Linnemann (3) bemerkt im Anschlufs hieran, dafs Er schon früher auf die gleichzeitige Bildung von Isobutylalkohol hingewiesen habe und hervorgehoben habe, dafs es nöthig sei, das Rohproduct zu rectificiren, um ein beim Abkühlen erstarrendes Product zu erzielen. Linnemann erhielt bei Seinen Versuchen jedoch relativ mehr Trimethylcarbinol als Butlerow und zwar aus 100 g Isobutyljodid 20·8 g Trimethylcarbinol (Siedep. 81 bis 100°) und 6·7 g Isobutylalkohol (4).

(1) Ann. Chem. Pharm. **168**, 143; N. Petersb. Acad. Bull. **18**, 505. — (2) Jahresber. f. 1872, 344. — (3) Ann. Chem. Pharm. **170**, 211. — (4) Linnemann bemerkt, dafs in der früher angestellten Berechnung der Ausbeute an Trimethylcarbinol [Jahresber. f. 1872, 344; Anm. (1)] das Rohproduct der Einwirkung von Isobutyljodid auf Eisessig und Silberoxyd kurzweg

Elketoff (1) theilt mit, dafs das *Isobutylbromid* beim Erhitzen auf 230 bis 240° in das *Bromid des Trimethylcarbinols* übergeht.

Nach H. Gal (2) tritt auf Zusatz von Allyljodid zu einer Lösung von Nitroäthan in so viel alkoholischer Kalilauge, als zur Bildung von Kaliumnitroäthan erforderlich ist, ein lebhafte Reaction unter Abscheidung von Jodkalium ein. Aus der vom Jodkalium abfiltrirten Flüssigkeit fällt Wasser ein Oel, das wahrscheinlich *Nitroallyläthan* $C_5H_9 . NO_2$ ist. Es ist nicht unzersetzt flüchtig. Analysirt wurde es nicht. Bei der Reduction mit Zink und Salzsäure liefert es ein bei 85° siedendes flüssiges Amin, welches in Wasser und Alkohol löslich ist, aus der wässerigen Lösung durch Kali abgeschieden wird und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Mit Schwefelkohlenstoff reagirt das Amin heftig, giebt aber damit keine krystallisirbare Verbindung. Das Platinchloriddoppelsalz ist in Wasser löslich und krystallisirt daraus in gelben Blättchen. Der Platinbestimmung nach scheint dem Amin die Formel $C_5H_9 . NH_2$ zuzukommen.

A. Henninger (3) erhielt durch Destillation von *Erythrit* mit Ameisensäure (vgl. S. 334) das Glycol $C_4H_6(OH)_2$. Dasselbe ist eine etwas dickliche Flüssigkeit, welche bei 199° siedet und sich in Wasser löst. Es verbindet sich mit Brom. Der Essigsäureäther $C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$ siedet bei 202°, das Monoformin gegen 190°.

L. Prunier (4) hat gefunden, dafs das *Aethylacetylen* C_4H_6 (5), welches man beim Durchleiten eines Gemenges von Aethylen und Acetylen durch ein dunkelroth glühendes Rohr erhält, mit Brom dasselbe bei 113 bis 115° schmelzende Tetrabromid $C_4H_6Br_4$ liefert, welches Caventou (6) aus *Crotonylen* (7)

von Ihm als Trimethylcarbinol bezeichnet und als solches in Rechnung gebracht wurde, während nach Seinen eigenen anderweitigen Angaben nur $^3/_4$ davon Trimethylcarbinol, $^1/_4$ aber Isobutylalkohol war. — (1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1258 (Corresp.). — (2) Compt. rend. **76**, 1854; Bull. soc. chim. [2] **20**, 13. — (3) Bull. soc. chim. [2] **19**, 2; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1059. — (4) Bull. soc. chim. [2] **20**, 72. — (5) Jahresber. f. 1866, 519. — (6) Bull. soc. chim. [2] **19**, 145. — (7) Jahresber. f. 1868, 507.

erhielt. Das Crotonylen fand Caventou unter den bei der Compression von Leuchtgas condensirten Kohlenwasserstoffen. Es siedet bei 20 bis 25°. Das Tetrabromid schmilzt bei 115 bis 116° und krystallisirt in glänzenden Nadeln. — Einen Kohlenwasserstoff C_4H_6, welcher ebenfalls wahrscheinlich mit Aethylacetylen identisch ist, erhielt A. Henninger (1) beim Destilliren von Erythrit mit dem 5fachen Gewicht concentrirter Ameisensäure. Dabei findet gegen 230° Reduction statt, indem das Formin des Glycols $C_4H_6(OH)_2$ übergeht und mit Kohlensäure der Kohlenwasserstoff C_4H_6 entweicht. Letzterer kann mittelst einer Kältemischung zu einer wasserhellen Flüssigkeit verdichtet werden. Er vereinigt sich unter Zischen mit Brom zu dem Bromid $C_4H_6Br_4$, welches in weifsen abgeplatteten Nadeln oder rhombischen Blättern mit zwei abgestumpften Ecken krystallisirt, bei 116° schmilzt und sich unzersetzt sublimiren läfst.

J. A. Le Bel (2) machte Mittheilung über ein Verfahren zur Abscheidung des *optisch activen Amylalkohols* aus dem Gemenge der Gährungsamylalkohole. Dasselbe gründet sich darauf, dafs bei Einwirkung von Chlorwasserstoff der inactive Alkohol zuerst in Amylchlorid übergeführt wird. Man leitet Chlorwasserstoff in Amylalkohol ein, welcher sich in einem Kolben befindet, der mit einem Rückflufskühler verbunden ist, und destillirt von Zeit zu Zeit das unterhalb 120° Siedende ab. Aus dem Destillat entfernt man den gröfsten Theil der Salzsäure durch eine zweite Destillation, neutralisirt darauf mit kohlens. Kalium, trocknet, trennt das Chlorid und den Alkohol durch fractionirte Destillation und behandelt den Alkohol von Neuem mit Chlorwasserstoff. Als in dieser Weise Le Bel das ursprüngliche Alkoholgemenge zu neun Zehntel in Chlorid umgewandelt hatte, erhielt Er einen Amylalkohol, der in einer 50 cm langen Schicht die Polarisationsebene um 22·5° ablenkte. Der Siedepunkt des activen Amylalkohols scheint bei 127° zu liegen, der

(1) Bull. soc. chim. [2] **19**, 145; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 70. — (2) Compt. rend. **77**, 1021.

des daraus erhaltenen Amylchlorids bei 97°. Der untersuchte active Amylalkohol enthielt noch etwas inactiven Amylalkohol, da das daraus erhaltene Amyljodid, welches in einer 10 cm langen Schicht ein Drehungsvermögen von 4°7' besafs, bei der fractionirten Destillation sich in gewöhnliches Amyljodid und ein bei 144 bis 145° siedendes Jodid spaltete, das in einer 10 cm langen Schicht ein Drehungsvermögen von 8°40' zeigte.

A. Popoff (1) hat gefunden, dafs *gewöhnlicher Amylalkohol*, nachdem er nach Chapman (2) mit Alkali- oder Chlorcalciumlösung behandelt worden war, beim Fractioniren keine zuerst übergehenden, die Polarisationsebene stärker drehenden Fractionen liefert. Dagegen gelingt es, durch directes Fractioniren von käuflichem Amylalkohol stärker drehenden Alkohol darzustellen.

G. H. Beignes Bakhoven (3) erhielt einen *optisch-rechtsdrehenden Amylalkohol* durch wiederholte Destillation von käuflichem Amylalkohol (Siedep. 125 bis 135°) mit festem Aetznatron. Das Drehungsvermögen des anfänglich links drehenden Amylalkohols nahm dabei stets ab (4), der Alkohol wurde dann rechtsdrehend und nach 10 bis 12maliger Destillation wurde ein bei 133 bis 134° siedender Alkohol erhalten, dessen Drehungsvermögen constant blieb und in einer 500 mm langen Schicht + 10° betrug. — Beignes Bakhoven beobachtete ferner, dafs wenn man aus käuflichem Amylalkohol mittelst Schwefelsäure Amylschwefelsäure und daraus das Baryumsalz darstellt, das Drehungsvermögen des Salzes bestimmt wird durch die bei der Darstellung der Amylschwefelsäure angewandte Menge von Schwefelsäure und die Temperatur bei der Mischung. Bei Anwendung ungleicher Mengen von Amylalkohol und Schwefelsäure scheidet sich ein Theil der Amylschwefelsäure mit Zersetzungsproducten als ölige Flüssigkeit ab. Wird letztere gesondert in Wasser gegossen und mit kohlens. Baryum neutra-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 560. — (2) Jahresber. f. 1869, 367. — (3) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 6, 325; J. pr. Chem. [2] 8, 272. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1869, 367.

lisirt, so entstehen Salze, welche eine andere Drehungsrichtung zeigen als diejenigen, welche durch Neutralisiren der sofort in Wasser aufgelösten Amylschwefelsäure erhalten werden. So wird nicht blofs ein links drehendes, sondern auch ein rechts drehendes Salz und aus diesen ein rechts und ein links drehender Amylalkohol erhalten.

In einer Untersuchung über die optischen Eigenschaften einiger Verbindungen aus der Pentanreihe (1) theilt N. Ley (2) mit, dafs ein Gemisch von 1 l Wasser, 105 g Schwefelsäure und 78 g Kaliumdichromat ziemlich energisch auf *optisch-activen Amylalkohol* einwirkt und dafs hierbei neben activer Valeriansäure und wenig Valeral bedeutende Mengen von Kohlensäure, Essigsäure und Valeriansäureamyläther entstehen.

E. Wagner und Al. Saytzeff (3) erhielten durch Einwirkung einer Mischung von Aethyljodid und Zink auf Ameisensäureäthyläther einen *Amylalkohol*, welcher seiner Bildung nach wahrscheinlich *Diäthylcarbinol* ist.

Nach Elketoff (4) verwandelt sich *Isoamylbromid* beim Erhitzen auf 230 bis 240° in *Bromwasserstoffamylen*.

F. Flavitzky (5) machte Mittheilung über zwei aus optisch-inactivem Gährungsamylalkohol vom Siedep. 131° dargestellte *Amylene*. Das durch Einleiten von Jodwasserstoffgas in den siedenden Alkohol erhaltene, bei 146·5 bis 147·5° siedende Amyljodür wurde nach und nach zu einer siedenden concentrirten alkoholischen Kalilösung gegeben und das Product durch Destillation aus dem Wasserbade abgeschieden. Dasselbe war ein Gemenge von Amylen und Aethylamyläther. Zur Isolirung des ersteren wurde es mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und mehrmals über Natrium rectificirt. Das so erhaltene Amylen besitzt einen dem käuflichen Amylen ähnlichen Geruch, siedet bei 25° und verbindet sich bei Zimmertemperatur

(1) Dieser Bericht S. 174. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1367. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1542. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1258 (Corresp.). — (5) N. Petersb. Acad. Bull. **18**, 516; Ann. Chem. Pharm. **169**, 205; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 562 (Corresp.).

mit Brom. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° geht es in ein bei 85 bis 86° siedendes Chlorür über, welches beim Erhitzen mit Wasser auf 100° einen unterhalb 100° siedenden Alkohol liefert. Nach einer späteren Mittheilung von Flavitzky (1) besitzen die aus diesem Amylen dargestellten Derivate, das Jodür, Chlorür, Essigsäureäther und der Alkohol dieselben Siedepunkte wie die entsprechenden Verbindungen aus dem gewöhnlichen Amylen, und können daher als identisch mit letzteren betrachtet werden. — Das andere Amylen entsteht bei Behandlung von Aethylamyläther mit Phosphorsäureanhydrid. Dabei entwickelt sich ein Gas (Aethylen?). Es siedet bei 35°.

O. Hecht (2) hat nachgewiesen, dafs die von Erlenmeyer und Wanklyn (3) durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Mannit und Melampyrit erhaltenen *Hexyljodüre* identisch sind. Bei der Darstellung des Hexyljodürs aus Melampyrit wurden auf 50 g Melampyrit 95·7 g Jod, 20 g gewöhnlicher Phosphor, 20 g rother Phosphor und 86 g Wasser angewandt. Das Jod wurde in einer tubulirten Retorte mit dem Wasser übergossen und unter Umschütteln und Erwärmen gewöhnlicher Phosphor nach und nach in kleinen Stücken eingetragen, bis alles Jod in farblose Jodwasserstoffsäure übergeführt war. Da zuletzt Entwickelung von Phosphorwasserstoff eintritt, so ist einige Vorsicht zu beobachten. Nachdem sämmtliches Jod verschwunden, wurde die Hälfte des amorphen Phosphors zugesetzt, dann die Retorte mit einem Kühler verbunden und in den Tubulus ein ⊢-förmiges, oben mit einem Kork verschlossenes Rohr befestigt. Durch den seitlichen Schenkel wurde Kohlensäure eingeleitet, nach Verdrängung der Luft gelinde erwärmt und nun der Melampyrit abwechselnd mit Phosphorstückchen in kleinen Portionen durch das ⊢-Rohr nach und nach eingetragen. Die zweite Hälfte des amorphen Phosphors wurde zugefügt, als

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1254 (Corresp.). — (2) Ann. Chem. Pharm. **165**, 146. — (3) Jahresber. f. 1861, 781; f. 1863, 518; f. 1864, 508.

etwa die Hälfte des Melampyrits zersetzt war. Während der Operation entwickelt sich fortwährend Phosphorwasserstoff. Man hat hauptsächlich darauf zu achten, dafs stets Phosphor im Ueberschusse vorhanden ist, damit keine Jodausscheidung eintritt, welche Verkohlung bewirkt. Auch darf die Temperatur nicht zu sehr gesteigert werden, weil dadurch das gebildete Jodür wieder zersetzt wird. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmafsregeln erhält man über 90 Proc. der theoretischen Menge an rohem Jodür. Mehr als 100 g Melampyrit in Arbeit zu nehmen, ist nicht räthlich. Das Product wird mit Wasser gewaschen, mit Soda neutralisirt und mit Wasserdämpfen destillirt. Es enthält dann noch etwas Hexylen, von dem es nach dem Trocknen mit Chlorcalcium durch fractionirte Destillation, wobei es geringe Zersetzung erleidet, getrennt wird. Es siedet unter einem Druck von 721·3 mm bei 167° (Thermometer ganz in Dampf). Spec. Gew. bei 0° = 1·4526, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Aus Mannit dargestelltes Hexyljodür siedete unter gleichen Bedingungen bei 165 bis 167°. — Das durch Kochen von Hexyljodür aus Melampyrit mit alkoholischer Kalilauge dargestellte und durch fractionirte Destillation gereinigte *Hexylen* siedete unter 711·1 mm Druck zwischen 65 und 66°. Spec. Gew. bei 0° = 0·6996. Das in derselben Weise aus Mannit erhaltene Hexylen siedete unter 706 mm Druck ebenfalls bei 65 bis 66°. Spec. Gew. bei 0° = 0·6997. — Das Hexylen wurde nach Erlenmeyer und Wanklyn in *Hexylalkohol* übergeführt. Der Hexylalkohol aus Melampyrit siedete unter einem Druck von 723 mm bei 135° (uncorr.). Spec. Gew. bei 0° = 0·8306. Der Hexylalkohol aus Mannit zeigte bei einem Barometerstand von 721·3 mm ebenfalls den Siedepunkt 135° (uncorr.). Spec. Gew. bei 0° = 0·8266. Beide Hexylalkohole lieferten bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure Normalbuttersäure und Essigsäure.

C. Friedel und R. D. Silva (1) erhielten bei Einwir-

(1) Compt. rend. 76, 226.

kung von Wasserstoff im status nascendi auf Pinakolin, welches Sie nach den Angaben Fittig's (1) darstellten, einen von Ihnen *Pinakolinalkohol* genannten Alkohol $C_6H_{14}O$ (2). Zur Darstellung desselben giebt man in ein etwas Wasser enthaltendes Gefäfs das Pinakolin, so dafs letzteres eine etwa 1 cm hohe Schicht bildet, und trägt Natrium in kleinen Stückchen ein. Es entsteht eine feste weifse Masse, welche beim Umrühren durch das Wasser wieder in eine Flüssigkeit übergeführt wird. Die Reaction ist beendigt, wenn (nach etwa 2 bis 3 Tagen) die Wasserstoffentwicklung lebhafter wird. Darauf wird die abgehobene Flüssigkeit mit Wasser gewaschen, mit geschmolzenem kohlens. Kalium entwässert und destillirt, wobei zwischen 120 bis 121° der Pinakolinalkohol übergeht, während eine kleine Menge von Pinakolin-Pinakon (s. u.) als Rückstand hinterbleibt. Die geringste Menge Wasser erniedrigt den Siedepunkt des Pinakolinalkohols. Er bildet eine klare, stark campherig riechende, brennend schmeckende, sehr wenig in Wasser lösliche Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu langen seideglänzenden Nadeln, welche bei 4° schmelzen, erstarrt. Er zeigt leicht dabei die Erscheinung des Ueberschmelzens. Spec. Gew. bei 0° = 0·8347, bei 25° = 0·8122. Er verändert sich nicht beim Erhitzen aut 250°. Bei Behandlung mit Jod und Phosphor oder beim Sättigen mit Jodwasserstoff und Erhitzen auf 100° geht er leicht in das *Jodid* $C_6H_{13}J$ über, das bei 140 bis 144° unter geringer Zersetzung siedet und sich beim Aufbewahren bräunt. Spec. Gew. bei 0° = 1·4739; bei 25° = 1·4420. Beim Destilliren mit Wasser zersetzt es sich viel mehr unter Bildung von Jodwasserstoff und eines *Hexylens*, das bei 70° siedet, und sich mit Jodwasserstoff in der Kälte zu einem Jodid vereinigt, welches mit dem ursprünglichen identisch zu sein scheint. Das Jodid reagirt in der Kälte auf in Aether suspendirtes essigs. Silber und liefert einen bei 140 bis 143° siedenden *Essigsäureäther*. Dabei ent-

(1) Jahresber. f. 1859, 347, Anm. (1). — (2) Bezüglich der Constitution des Pinakolinalkohols vgl. diesen Bericht S. 306.

steht eine gröfsere Menge eines Hexylens, das sich mit Brom zu einem krystallinischen Bromid $C_6H_{12}Br_2$ vereinigt. Das *Chlorid* $C_6H_{13}Cl$, welches man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in den Alkohol und Erhitzen auf 100° erhält, siedet bei 112·5 bis 114·5°. Spec. Gew. bei 0° = 0·8991; bei 25° = 0·8749. Bei Einwirkung von Brom auf den Alkohol entsteht ein Hexylenbromid. Bei gemäfsigter Oxydation durch ein Gemisch von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure liefert der Pinakolinalkohol wieder Pinakolin. — Das *Pinakolin-Pinakon* $C_{12}H_{26}O_2$, welches bei der Destillation des rohen Pinakolinalkohols hinterbleibt, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 69°. Es bildet sich nach der Gleichung :



$$2\,C_6H_{12}O + 2\,H = C_{12}H_{26}O_2.$$

C. Friedel und R. D. Silva (1) empfehlen folgendes Verfahren zur Darstellung gröfserer Mengen von *Pinakon*. Man bringt in eine Reihe von 14 bis 16 Kolben eine Lösung von kohlens. Kalium (von solcher Concentration, dafs sie Aceton nicht merklich löst, aber von Natrium noch leicht zersetzt wird), vertheilt 600 bis 700 g Aceton in dieselben und wirft 200 bis 250 g Natrium in erbsengrofsen Stücken hinein. Letzteres sinkt in der Acetonschicht unter und gelangt zur wässerigen Schicht, wo es Wasserstoff entwickelt, der fast vollständig fixirt wird. Nach vollendetem Eintragen unterwirft man die obere Schicht der fractionirten Destillation und erhält so 250 bis 300 g rohen *Isopropylalkohol* und 60 bis 75 g wasserfreies Pinakon, welches man in Wasser auflöst und krystallisiren läfst. Das erhaltene Hydrat ist sogleich rein.

R. Wagner und B. Tollens (2) machten Mittheilung über *Diallyl* und *Diallyltetrabromid* $C_6H_{10}Br_4$. Auf ein Gemenge von 43 g Allylbromid und 25 g Benzol wirkt Natrium weder in der Kälte noch in der Wärme ein. Auch auf Zusatz von etwas Wasser tritt die Reaction nicht ein, wohl aber auf

(1) Bull. soc. chim. [2] **19**, 289; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 267 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 588.

Zusatz eines Tröpfchens Alkohol und verläuft dann in normaler Weise. Das aus dem so erhaltenen Diallyl dargestellte mehrfach umkrystallisirte Diallyltetrabromid (1) schmolz bei 63°. Es bildet vierseitige Säulen von etwas campherartigem Geruch. Nach Oppenheim's (2) Methode bereitetes Diallyl hatte den Siedep. 58 bis 60°. Das daraus dargestellte Tetrabromid schmolz bei 60 bis 63·5°. — Beim Erhitzen von 10 g Allylbromid, 7 g Cyankalium, 10 g Quecksilber und 15 bis 20 g Wasser auf 100° nahm das Quecksilber an der Reaction nicht Theil (2) und entstand dasselbe *Allylcyanür*, welches auch aus Allyljodid erhalten wird. — Allylbromid (7 g) wirkt heftig auf Silberpulver (8 g) ein, so dafs zuerst gekühlt werden mufs. Nach 12stündigem Erhitzen auf 100° wurde abdestillirt und ein genau bei 58 bis 60° siedendes Diallyl erhalten, das noch etwas Brom enthielt, von dem es durch wiederholtes Erhitzen mit Silber und Behandlung mit Natrium befreit wurde, wobei sich der Siedepunkt nicht änderte. — Aus Obigem ergiebt sich, dafs Allylbromid und Jodid immer dasselbe Product liefern, sie folglich analog constituirt sind. Wagner und Tollens sind der Ansicht, dafs dem Diallyl die Constitutionsformel $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ zukomme und führen am Schlusse Ihrer Abhandlung noch einige Thatsachen an, welche gegen diese Ansicht zu sprechen scheinen.

L. Henry (3) hat das *Dibromdiallyl* $C_6H_8Br_2$ durch Destillation von Diallyltetrabromid mit einem beträchtlichen Ueberschufs von gepulvertem Aetzkali oder Aetznatron dargestellt. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bitter und brennend schmeckt und einen an Propargylaether erinnernden Geruch besitzt. Es siedet unzersetzt unter einem Druck von 763 mm bei ca. 210° (205 bis 215°, nicht corr.). Spec. Gew. bei 18° = 1·6560. Dampfdichte = 8·15. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether; am Licht bräunt es sich allmählich. Mit Brom liefert es die Ver-

(1) Jahresber. f. 1856, 591. — (2) Jahresber. f. 1871, 406. — (3) Bulletins de l'Académie royale de Belgique [2] **36**, No. 7; J. pr. Chem. [2] **8**, 57; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 956.

bindung $C_6H_8Br_6$, welche eine farblose, sehr dicke Flüssigkeit bildet, die nach einiger Zeit fest zu werden scheint. Bei Einwirkung von Aetzalkalien in alkoholischer Lösung geht das Dibromdiallyl in Dipropargyl (s. u.) über.

L. Henry (1) hat Seine (2) Untersuchung über *Dipropargyl (Diallylenyl)* C_6H_6 ausführlicher mitgetheilt. Dasselbe bildet sich neben Dibromdiallyl (s. o.) bei der Destillation von Diallyltetrabromid mit einem sehr grofsen Ueberschufs von Aetznatron. Es wird ferner erhalten durch mehrstündiges Kochen von Dibromdiallyl mit einem grofsen Ueberschufs von möglichst concentrirter alkoholischer Kalilauge. Bei Anwendung der letzteren Methode versetzt man nach beendigter Reaction mit Wasser und destillirt das Product mit Wasserdämpfen über. Das durch fractionirte Destillation gereinigte Dipropargyl ist eine farblose, sehr bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die einen dem Propargyläther ähnlichen, aber durchdringenderen Geruch besitzt. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei ca. 85° (82 bis 86°, nicht corr.). Spec. Gew. bei 18° = 0·8186. Dampfdichte = 2·66. Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol nnd Aether. Es brennt mit leuchtender, stark rufsender Flamme. Mit Brom vereinigt sich das Dipropargyl sehr energisch, selbst unter Explosion, zu *Dipropargyltetrabromid* $C_6H_6Br_4$. Zur Darstellung desselben versetzt man auf Wasser schwimmendes Dipropargyl tropfenweise so lange mit Brom als dieses noch aufgenommen wird, wäscht mit Natronlauge und Wasser und trocknet über Schwefelsäure und mit Chlorcalcium. Das Dipropargyltetrabromid ist eine farblose dicke Flüssigkeit, welche einen bitteren und scharfen Geschmack besitzt und sich am Licht nach einiger Zeit bräunt. Es löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol, sehr leicht in Aether. Spec. Gew. bei 19° = 2·4640. Es zersetzt sich beim Erhitzen unter Verkohlung. Die *Kupferverbindung des Dipropargyls*

(1) Bulletins de l'Académie royale de Belgique [2] **36**, No. 7; J. pr. Chem. [2] **8**, 54; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 955. — (2) Jahresber. f. 1872, 337.

$C_6H_4Cu_2 + 2H_2O$ fällt beim Eingiefsen einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung in eine alkoholische Lösung von Dipropargyl als zeisiggelber Niederschlag aus. Man wäscht ihn mit wässerigem Ammoniak sorgfältig aus. Diese Verbindung ist in Wasser, wässerigem Ammoniak und Aether unlöslich, bräunt sich in feuchtem Zustande an der Luft, liefert mit verdünnten Mineralsäuren Dipropargyl, explodirt in Berührung mit concentrirter Salpetersäure, läfst sich durch einen brennenden Körper entzünden und brennt an der Luft lebhaft mit grüner Flamme unter Decrepitation. Wird sie bis gegen 100° erhitzt, so explodirt sie häufig, wenn sie trocken ist. Die *Silberverbindung* $C_6H_4Ag_2 + 2H_2O$ entsteht beim Vermischen von Dipropargyl mit einer wässerigen ammoniakalischen Lösung von salpeters. Silber als weifser amorpher Niederschlag. Derselbe wird mit Ammoniak ausgewaschen und im Dunkeln über Schwefelsäure getrocknet. In feuchtem Zustande wird er rasch am Licht roth, darauf braun und zuletzt schwarz. Er ist noch viel unbeständiger als die Kupferverbindung. Beim Erwärmen detonirt er selbst weit unter 100° lebhaft, entzündet sich in Berührung mit einem brennenden Körper unter Detonation und verbrennt an der Luft mit rother Flamme unter Abscheidung von Kohle und Silber. Er detonirt mit gewöhnlicher Salpetersäure.

C. Schorlemmer (1) hat das bei 89·5 bis 90° siedende *Heptan*, welches neben dem bei 98° siedenden isomeren Kohlenwasserstoff im Steinöl enthalten ist, näher untersucht und gefunden, dafs es nicht mit dem Aethylamyl (s. u.) identisch ist. Durch Einwirkung von Chlor wurde aus diesem Heptan das bei 144 bis 158° siedende Gemenge (2) der Chloride dargestellt und daraus neben *Heptylen* vom Siedep. 90 bis 92° die Essigsäureäther (Siedep. 160 bis 185°) erhalten. Letztere lieferten beim Verseifen den bei 165 bis 170° siedenden *primären* und den bei 148 bis 150° siedenden *secundären Heptylalkohol*, welche

(1) Ann. Chem. Pharm. **166**, 172; Chem. Soc. J. [2] **11**, 819; J. pr. Chem. [2] **8**, 216. — (2) Jahresber. f. 1871, 366.

beide annähernd durch fractionirte Destillation getrennt werden können. Aus dem primären Alkohol entsteht bei der Oxydation eine bei 209 bis 213° siedende Säure $C_7H_{14}O_2$ (1), aus dem secundären Alkohol ein bei 142 bis 146° siedendes Keton $C_7H_{14}O$, welches sich von dem von Grimshaw (s. u.) aus Aethylamyl dargestellten Keton dadurch unterscheidet, dafs es bei weiterer Oxydation nur Kohlensäure und Essigsäure, aber keine Spur von Valeriansäure liefert. Nach dem Popoff'schen (2) Gesetz käme demnach dem Keton aus bei 90° siedendem Steinöl-Heptan entweder die Formel $CH(CH_3)_2$-$CH(CH_3)$-CO-CH_3 oder CH_3-CH_2-$C(CH_3)_2$-CO-CH_3 zu, und wäre dieses Heptan entweder Methyläthylisopropylmethan $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\(CH_3)_2CH\end{matrix}\right\}CH$ oder Dimethyldiäthylmethan (Carbdimethyldiäthyl) $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}C$ (3). — Bei der Zersetzung der aus dem normalen Heptan (4) erhaltenen Chloride mit essigs. Kalium erhielt Schorlemmer neben den Essigäthern eine ziemliche Menge von *Heptylen* vom Siedep. 98 bis 99°. Als dasselbe in der Kälte mehrere Wochen lang mit einem grofsen Ueberschufs von rauchender Salzsäure unter häufigem Umschütteln in Berührung blieb und das gewaschene und getrocknete Product darauf destillirt wurde, zeigte es sich, dafs sich nur etwas weniger als die Hälfte mit der Salzsäure verbunden hatte. Der nicht verbundene Theil blieb auch bei nochmaliger Behandlung mit Salzsäure in der Kälte unverändert, aber beim Erhitzen auf 120° entstand ein bei 149 bis 150° siedendes *Heptylchlorid.* Das in der Kälte entstandene Chlorid siedete unter theilweiser Zersetzung bei ca. 140°. Aus beiden Chloriden wurde durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge wieder das bei 98° siedende Heptylen erhalten. Das bei 90 bis 91° siedende Heptylen verbindet sich in der Kälte fast vollständig mit Salzsäure zu einem bei 140 bis 142° siedenden

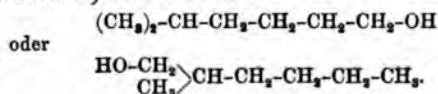
(1) Vgl. diesen Bericht : Säuren der Fettreihe. — (2) Jahresber. f. 1871, 525. — (3) Jahresber. f. 1866, 493. — (4) Jahresber. f. 1871, 369.

Heptylchlorid. Das aus dem Aethylamyl entstehende Heptylen vereinigt sich nach Grimshaw ebenfalls nur zum Theil mit Chlorwasserstoff in der Kälte. Vermittelst dieser Reaction lassen sich demnach isomere Olefine von einander trennen.

H. Grimshaw (1) machte Mittheilung über *Aethylamyl* C_7H_{16} (2). Zur Darstellung desselben wurde in ein Gemisch von 150 g Aethylbromid und der gleichen Menge Amylbromid (3), welches sich in einem an einem Rückflufskühler angehängten Kolben befand, die erforderliche Menge von Natrium allmählich eingetragen. Die Einwirkung beginnt gewöhnlich bald von selbst; im anderen Falle wird sie durch gelindes Erwärmen eingeleitet. Unter 20° tritt kaum eine Reaction ein, während sie, wenn man die Temperatur über 25° steigen läfst, leicht zu heftig wird. Schliefslich wurde allmählich auf 100° erwärmt und längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten. Das Reactionsproduct enthielt aufser Aethylamyl noch Diamyl und etwas Aethylbromid. Durch längeres Stehenlassen mit Natrium und fractionirte Destillation wurde das Aethylamyl abgeschieden und zur weiteren Reinigung die zwischen 95 und 100° siedende Fraction mit ein Viertel des Volums concentrirter Schwefelsäure geschüttelt. Das mit Wasser gewaschene,, mit Aetzkali getrocknete und schliefslich über Natrium rectificirte Aethylamyl siedete bei 88 bis 90°. Das reine Aethylamyl siedet bei 90°. Spec. Gew. bei 18·4° = 0·6833. Beim Einleiten von trockenem Chlor in den Dampf des siedenden Aethylamyls wurde ein zwischen 140 und 150° siedendes Gemenge (4) von primärem und secundärem Chlorid erhalten. Dabei bildete sich nur eine sehr geringe Menge höher siedender Producte. Bei zu hellem Licht oder bei zu raschem Einleiten des Chlors traten Feuererscheinungen ein. Das aus den Chloriden durch Erhitzen mit essigs. Kalium und Eisessig erhaltene Product enthielt *Heptylen*

(1) Ann. Chem. Pharm. **166**, 168; Chem. Soc. J. [2] **11**, 309; J. pr. Chem. [2] **8**, 202. — (2) Jahresber. f. 1855, 574; f. 1863, 468; f. 1865, 512. — (3) Der zur Darstellung des Bromids verwandte Gährungsamylalkohol war nicht auf sein optisches Verhalten geprüft. — (4) Jahresber. f. 1871, 366.

(Siedep 91°; spec. Gew. bei 16° = 0·7060) und ein bei 160 bis 175° siedendes Gemenge von Essigäthern. Letztere wurden mit alkoholischer Kalilauge zersetzt, das Product wiederholt mit Wasser gewaschen, mit Potasche getrocknet und durch fractionirte Destillation in einen bei 146 bis 148° und einen bei 163 bis 165° siedenden Theil gespalten. Bei der Oxydation des Gemisches der Alkohole erhielt Grimshaw eine als *Isönanthylsäure* (1) bezeichnete Säure $C_7H_{14}O_2$ und *Methylamylketon*, das bei 143 bis 145° siedete und sich mit Natriumdisulfit verband. Spec. Gew. bei 17° = 0·8747. Bei weiterer Oxydation lieferte das Keton Essigsäure und Valeriansäure vom Siedep. 173 bis 175° (uncorr.). Das Baryumsalz der letzteren konnte nur in amorphem Zustande erhalten werden. Das Calciumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ca + 1^1/_2H_2O$ krystallisirte beim Erkalten der heifsen Lösung in kleinen kurzen Nadeln, bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in verzweigten Nadeln und schied sich beim Eindampfen als amorphe Haut ab, die in der Kälte krystallinisch wurde. Es besitzt demnach dieses Keton die Eigenschaften des von Popoff (2) synthetisch dargestellten Methylamylketons. Aus Obigem folgt, dafs der aus Aethylamyl oder Dimethylbutylmethan dargestellte secundäre Alkohol *Methylamylcarbinol* $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2C_3H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}CH.OH$ ist. Der erhaltene *primäre Heptylalkohol (Isönanthylalkohol)* ist entweder



H. Grimshaw und C. Schorlemmer (3) haben das *Oenanthol* in den *normalen Heptylalkohol* übergeführt, indem Sie es mit der 50fachen Menge von Wasser zusammenschüttelten und in das Gemisch allmählich Natriumamalgam und verdünnte Schwefelsäure eintrugen. Das Product enthielt neben Heptylalkohol noch eine sehr hoch siedende Flüssigkeit, die

(1) Vgl. diesen Bericht : Säuren der Fettreihe. — (2) Jahresber. f. 1865, 314; f. 1867, 399. — (3) Ann. Chem. Pharm. **170**, 149; Lond. R. Soc. Proc. **21**, 393; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 597.

leicht durch Destillation entfernt werden konnte. Der so erhaltene Heptylalkohol ist eine farblose, etwas ölige Flüssigkeit, welche bei 175 bis 177° siedet (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und einen aromatischen Geruch besitzt.

St. Elissafof (1) erhielt bei der Darstellung des *Cetens* $C_{16}H_{32}$ nach den Angaben von Dumas und Peligot (2) durch Destillation von Aethal mit Phosphorsäureanhydrid ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n}. — Zur Reinigung des rohen *Cetylalkohols* empfiehlt es sich, denselben in den Essigsäureäther überzuführen, diesen durch fractionirte Destillation zu reinigen und den Alkohol wieder abzuscheiden.

L. Prunier (3) erhielt beim Durchleiten der Dämpfe von leichter siedendem *Petroleum* durch glühende Röhren Aethan, Propan und Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} (4). Bei Anwendung von unterhalb 50° siedendem Petroleum und Einleiten der Producte in Brom erhält man viel *Aethylenbromid* (Siedep. ca. 130°) und wenig *Butylenbromid* (Siedep. 155 bis 160°), während bei 50 bis 80° siedendes Petroleum Butylenbromid und *Amylenbromid* neben beträchtlichen Mengen von Aethylen- und *Propylenbromid* (Siedep. 141°) liefert. Zur Darstellung von Propylen- und Butylenbromid leitet man zweckmäſsig die Dämpfe von bei 60 bis 90° siedendem Petroleum zuerst durch ein rothglühendes Rohr, die entstehenden Gase dann durch ein dunkelroth glühendes Rohr und darauf in Brom. Auſser den genannten Bromiden wurde noch *Crotonylentetrabromid* $C_4H_6Br_4$ (5) und ein Körper erhalten, welchem die Formel $C_5H_8Br_4$ zuzukommen scheint. Beide hinterbleiben bei der fractionirten Destillation neben kohligen Materien im Rückstand und lassen sich daraus durch Aether und Alkohol ausziehen.

---

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1176 (Corresp.). — (2) Ann. chim. phys. **62**, 8; Pogg. Ann. **36**, 139; J. pr. Chem. **9**, 285. — (3) Bull. soc. chim. [2] **19**, 109. — (4) Es findet demnach hierbei eine ähnliche Zersetzung statt, wie sie Thorpe und Young (Jahresber. f. 1871, 426) bei starkem Erhitzen von Paraffin beobachteten. — (5) Jahresber. f. 1868, 506.

Aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate.

Th. Petersen (1) stellte Betrachtungen an über die *Constitution der Benzolkörper*. Bezüglich dieser Darlegungen, sowie der daran sich anschliefsenden Bemerkungen von H. Salkowski (2) und von V. Meyer (3) müssen wir auf die Originale verweisen. Auch Br. Radziszewski (4) hat Seine Ansichten über die Structur der aromatischen Verbindungen mitgetheilt.

A. Behr und W. A. van Dorp (5) machten Mittheilung über die *Einwirkung von erhitztem Bleioxyd auf einige aromatische Verbindungen*. Die Versuche wurden so angestellt, dafs Bleioxyd in einer Glasröhre erhitzt und der Dampf der zu untersuchenden Substanz darüber geleitet wurde. Die Temperatur wurde stets unter Rothgluth gehalten; bei den meisten Substanzen genügte eine weit schwächere Hitze. Dabei wurde das Bleioxyd theilweise zu metallischem Blei reducirt. *Acenaphten* $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}$ wird schon bei schwacher Hitze durch Bleioxyd in *Acetylennaphtalin* $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH\\||\\CH\end{matrix}$ verwandelt. Letzteres ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in grofsen glänzenden goldgelben Blättern. Auch bei mehrmaligem Umkrystallisiren war eine Abnahme der Färbung nicht zu bemerken. Schmelzp. 92 bis 93°. Bei der Oxydation liefert es Naphtalsäure. Die *Pikrinsäureverbindung* krystallisirt in gelben Nadeln, ist sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und schmilzt bei 201 bis 202°. — *Dibenzyl* liefert sehr erhebliche Mengen von *Stilben*. Dabei entsteht noch ein anderer Kohlenwasserstoff in geringer Quantität. — *Benzyltoluol* giebt viel *Anthracen*. — Aus *Benzol* entsteht *Diphenyl;* aus *Toluol* bildet sich *Stilben*. — Nach der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 370 u. 1399. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 608. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 964 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 813. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 753.

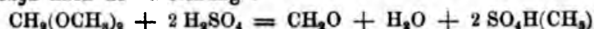
Methode von Kollarits und Merz (1) dargestelltes flüssiges *Tolylphenylketon* lieferte reichliche Mengen von *Anthrachinon*, während das feste Tolylphenylketon keine Spur davon gab. — Aus *Anilin* wurde in geringer Menge eine in Nadeln krystallisirende, bei 170° schmelzende Base erhalten. — *Phenol* sowie *Benzylchlorid* liefern krystallinische Producte.

Th. Zincke (2) machte Mittheilung über die *Einwirkung von Zink auf Gemische von aromatischen Haloïdverbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.* Zincke erwähnt eines von W. Doer ausgeführten Versuches, wonach bei der Darstellung des Benzylbenzols (3) durch Einwirkung von *Zink auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Benzol* nach Beginn der Reaction das Zink durch Filtration entfernt werden kann, ohne dafs dadurch der weitere Verlauf der Reaction eine Aenderung erfährt. — Bei Einwirkung von *Zink auf Benzylchlorid und Naphtalin* entsteht neben sehr viel Harz eine dicke ölige Flüssigkeit, aus der sich erst nach monatelangem Stehen Krystalle abscheiden. Aehnlich wie Naphtalin verhalten sich die meisten hochsiedenden aromatischen Verbindungen gegen Benzylchlorid und Zink, wobei jedoch das Benzylchlorid selbst unter Abspaltung von Chlorwasserstoff mehr oder minder grofse Mengen harzartiger Producte liefert. — *Benzoylchlorid* wird durch Zink (Silber und Kupfer wirken nicht ein) unter Entwicklung von Salzsäure in ein braunes Harz verwandelt. Ein Gemenge von *Benzoylchlorid und Benzol oder Toluol* reagirt mit Zink unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, allein der gröfste Theil des Benzoylchlorids zersetzt sich dabei in derselben Weise, als wenn es für sich mit Zink behandelt wird. Bei Anwendung von Benzol wurde neben viel Benzoësäure und sehr wenig *Benzophenon* eine Verbindung erhalten, welche aus Alkohol in langen dicken rothen Nadeln krystallisirte und bei etwa 145 bis 146° schmolz.

(1) Dieser Bericht : Ketone, aromatische. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 137. — (3) Jahresber. f. 1871, 435.

A. Baeyer (1) hat Seine (2) Untersuchung über die *Verbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Aldehyden und Alkoholen* fortgesetzt. Zur Darstellung der Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit Formaldehyd verwendet Baeyer das Methylal (3), welches man leicht nach Malaguti's (4) Vorschrift durch Destillation von Holzgeist, Schwefelsäure und Braunstein in grofser Menge erhält. — *Formaldehyd und Benzol* : Ein Gemisch von 40 g Methylal, 120 g Benzol und 400 g Eisessig wurde mit einem Gemenge von gleichen Volumen Eisessig und Schwefelsäure versetzt, bis sich der gröfste Theil des Benzols als leichtere Schicht abgeschieden hatte, und dann 24 Stunden sich selbst überlassen. Zu der dunkelrothen Flüssigkeit wurden dann 2000 g Schwefelsäure in zuerst kleinen, später gröfseren Portionen unter sorgfältigem Abkühlen zugesetzt, die Masse nach einigen Stunden in Wasser gegossen und darauf mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abfiltriren von einer geringen Menge eines unlöslichen braunen Harzes wurde die ätherische Lösung der Destillation unterworfen und hierbei das von Zincke (5) dargestellte *Benzylbenzol*, das von Zincke (S. 383) als Kohlenwasserstoff I. (6) beschriebene Product der Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzol und ein noch höher siedender Kohlenwasserstoff erhalten, der undeutlich krystallinisch erstarrt, sich aus Alkohol in krümlichen Krystallen ausscheidet und daher wahrscheinlich ein Gemenge ist. — *Diphenylmethan* verbindet sich

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 220. — (2) Jahresber. f. 1872, 357. — (3) Concentrirte Schwefelsäure scheidet wahrscheinlich schon in der Kälte den *Formaldehyd* nach der Gleichung :



$$CH_2(OCH_3)_2 + 2\,H_2SO_4 = CH_2O + H_2O + 2\,SO_4H(CH_3)$$

daraus ab. Dabei tritt aber weder gasförmiger noch fester Formaldehyd auf, vermuthlich weil sich eine Verbindung desselben mit Schwefelsäure bildet. Erwärmt man die Mischung, so zeigt sich der stechende Aldehydgeruch und es bildet sich ein Sublimat von festem Formaldehyd. — (4) Ann. Chem. Pharm. **32**, 55. — (5) Jahresber. f. 1871, 436. — (6) Der rohe Kohlenwasserstoff schied sich aus Alkohol zuerst in grofsen Krystallen aus; nach 6maligem Umkrystallisiren wurden feine weifse, bei 83 bis 84° schmelzende Blättchen erhalten.

mit dem Formaldehyd unter ähnlichen Bedingungen, wie das *Benzol* und liefert einen aus Alkohol in Blättchen krystallisirenden, ungefähr bei 90° schmelzenden Kohlenwasserstoff, der verschieden von dem Kohlenwasserstoff I. ist. Er ist entweder als $C_6H_4\left\langle{CH_2 \atop CH_2}\right\rangle C_6H_4$ oder wahrscheinlicher als :



$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$$

zu betrachten. — *Formaldehyd und Diphenyl* geben einen aus Chloroform in kleinen Krystallen anschiefsenden Kohlenwasserstoff. — Benzoësäure, Nitrobenzol, Anilin und chlorreichere Substitutionsproducte wirken nicht auf Formaldehyd ein. Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf *Dichloracetal und Benzol* entsteht ein sehr leicht krystallisirender Körper. — Auch die aus Chloral und Toluol, Monochlorbenzol, Monobrombenzol, aus Bromal und Benzol entstehenden Verbindungen krystallisiren gut. Die Verbindung von Xylol und Chloral scheint nicht zu krystallisiren. Aldehyd und Acetal wirken nicht in der beschriebenen Weise, wahrscheinlich weil der Aldehyd durch die Schwefelsäure zu schnell zersetzt wird. Crotonchloral wirkt ebenso wie Chloral unter Bildung einer ausgezeichnet gut krystallisirenden Substanz. Hiernach dürfte die Beständigkeit des betreffenden Aldehyds gegen Schwefelsäure eine Bedingung für das Gelingen der Reaction sein. Benzaldehyd, der gegen Schwefelsäure beständig ist, wirkt jedoch nicht oder nur schwach auf Benzol ein. — Auch die Alkohole (Methyl-, Aethyl- und Allylalkohol) vereinigen sich unter denselben Bedingungen mit den Kohlenwasserstoffen (Benzol und Mesitylen), wie die Aldehyde.

A. Adrieenz (1) fand den Siedep. des *Benzols* aus Theeröl zu 80·53 bis 80·62°, des Benzols aus Benzoësäure zu 80·60 bis 80·67°. Er hat ferner das spec. Gew. des Benzols aus Benzoësäure bestimmt (2) :

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 441 (Corresp.). — (2) Diese Zahlen sind aus sieben (nicht angeführten) Bestimmungen berechnet.

Temp.	Spec. Gew.	Temp.	Spec. Gew.	Temp.	Spec. Gew.
0	0·90023	30	0·86891	60	0·83642
5	0·89502	35	0·86362	65	0·83078
10	0·88982	40	0·85829	70	0·82505
15	0·88462	45	0·85291	75	0·81923
20	0·87940	50	0·84748	80	0·81331.
25	0·87417	55	0·84198		

Das spec. Gewicht des Benzols aus Theeröl war bei 0° = 0·90122 und 0·90129. Der Brechungsindex des Benzols aus Theeröl und aus Benzoësäure wurde mittelst eines Babinet-schen Goniometers für die Natriumlinie zu 1·4957 bei 15·2° bestimmt. Bei der Oxydation des Benzols mit angesäuerter Kaliumpermanganatlösung entsteht Ameisensäure. Bei der Oxydation mit wässeriger Permanganatlösung wurde neben Ameisensäure noch eine in Aether lösliche Säure in geringer Menge erhalten, welche keine Benzoësäure war.

G. Schultz (1) machte Mittheilung über die beim Durchleiten von *Benzoldämpfen* durch eine glühende Röhre entstehenden Producte. Schultz bestätigt die hierauf bezüglichen Angaben von Berthelot (2) insoweit, als Er das Auftreten von *Diphenyl* und der von Berthelot als *Chrysen, Benzerythren* und *Bitumen* beschriebenen Körper ebenfalls beobachtete. Schultz hat unter diesen Producten ferner noch das *Paradiphenylbenzol* $C_6H_4(C_6H_5)_2$ (s. u.) aufgefunden. Eine mit dem Chrysen aus Steinkohlentheeröl identische Verbindung entsteht nicht bei der Zersetzung des Benzols durch Hitze.

A. Houzeau und A. Renard (3) erhielten durch Einwirkung von stark *ozonisirtem Sauerstoff auf reines Benzol* neben Säuren, unter denen Ameisensäure und Essigsäure nachgewiesen wurden, einen festen gallertartigen Körper, den Sie *Oxybenzol* nennen. Das im Vacuum getrocknete Oxybenzol ist ein weiſser amorpher Körper. Es ist sehr explosiv und detonirt durch Schlagen oder beim Erhitzen mit auſserordentlicher Hef-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 415. — (2) Jahresber. f. 1866, 540. — (3) Compt. rend. **76**, 572; Ann. Chem. Pharm. **170**, 123.

tigkeit. Sowohl an der Luft, als in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder im Vacuum zersetzt es sich rasch, indem es sich zuerst in eine klebrige Masse, darauf in eine gelbliche syrupöse Flüssigkeit verwandelt, welche viel Essigsäure enthält. In Wasser löst sich das Oxybenzol unter Zersetzung, wobei Ameisensäure, Essigsäure und eine feste, sehr lösliche Säure entsteht, welche sich auf Zusatz von Kali oder Natron braun färbt und schon in der Kälte salpeters. Silber reducirt. Außerdem bildet sich eine angenehm riechende Substanz, welche nicht sauer reagirt.

A. Adrieenz (1) hat die physikalischen Eigenschaften des aus Benzol und aus Phenol dargestellten *Monochlorbenzols* untersucht. Ersteres siedete zwischen 131·5 und 131·97°, letzteres zwischen 132·4 und 132·58° bei einem Barometerstand von 760 mm. Das spec. Gew. des aus Benzol dargestellten Monochlorbenzols war bei 0° = 1·12855, bei 9·79° = 1·11807, bei 22·43° = 1·10467, bei 77·27° = 1·04428, das des aus Phenol erhaltenenen bei 0° = 1·12818, bei 12·93° = 1·11421, bei 20·96° = 1·10577 und bei 73·15° = 1·04299. Der Brechungsindex für die Natriumlinie war für das erste 1·528 und für das zweite 1·5255 bei 16·4°.

A. Ladenburg (2) hat nachgewiesen, daſs die Angaben von Otto (3) über die zweite Modification des *Pentachlorbenzols* (4) unrichtig sind. Zwei von Otto selbst dargestellte und als Pentachlorbenzol bezeichnete Präparate erwiesen sich als fast reines Hexachlorbenzol.

Nach A. Adrieenz (5) siedet das aus Benzol dargestellte *Monobrombenzol* zwischen 154·86 und 155·52°. Spec. Gew. bei 0° = 1·51768, bei 11·46° = 1·50236, bei 20·96° = 1·48977, bei 77·76° = 1·41163. Der Brechungsindex für die Natriumlinie ist bei 15° = 1·5595.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 443 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 32; Bull. soc. chim. [2] 20, 433. — (3) Jahresber. f. 1866, 572; f. 1870, 519. — (4) Jahresber. f. 1872, 359. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 443 (Corresp.).

C. Wurster (1) hat das nach den Angaben von Meyer und Stüber (2) aus Dibromanilin dargestellte *Dibrombenzol* nach der Methode von Wurtz (3) in Metabrombenzoësäure (Schmelzp. 153 bis 154°) und Isophtalsäure übergeführt. Es wurden 20 g Dibrombenzol (Siedep. 210 bis 217°) mit 20° g Chlorkohlensäureäther und 700 g einprocentigem Natriumamalgam am Rückflufskühler im Salzbade 8 Stunden lang erhitzt. Die darauf vom Quecksilber getrennte Salzmasse wurde wiederholt mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt, das hinterbleibende Oel mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Wasser behandelt. Das dabei sich abscheidende unveränderte Dibrombenzol wurde der alkalischen Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether entzogen und aus der eingedampften Salzlösung die gebildeten Säuren mit Salzsäure ausgefällt. Zur Entfernung von anhängendem Harz wurde unter Zusatz von Thierkohle in Wasser gelöst, darauf zur Verflüchtigung von Benzoësäure die Lösung eingekocht. Die Brombenzoësäure und die Isophtalsäure lassen sich durch ihre Baryumsalze trennen. Phtalsäure oder Terephtalsäure waren bei obiger Reaction nicht entstanden. Bei Anwendung von mehr Chlorkohlensäureäther bildete sich verhältnifsmäfsig viel mehr Isophtalsäure. — Da das feste Dibrombenzol in die Parareihe gehört, insofern es von Meyer in Terephtalsäure übergeführt wurde, ist das Riese'sche (4) Dibrombenzol als Orthodibrombenzol zu betrachten. — Wurster (5) theilt ferner mit, dafs das vollkommen von festem Dibrombenzol befreite Riese'sche Dibrombenzol auch in einer Kältemischung von — 25° nicht mehr erstarrt, und dafs unreines Metadibrombenzol sich zuweilen in sehr concentrirter Salpetersäure auch unter Selbsterwärmung auflöst (6).

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1486. — (2) Jahresber. f. 1872, 360. — (3) Jahresber. f. 1869, 572. — (4) Jahresber. f. 1869, 388. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1492. — (6) Jahresber. f. 1871, 446.

C. Wurster (1) hat aus dem bei 79° schmelzenden Dibromanilin (aus Acetanilid) durch Ueberführung in das Diazoperbromid und Zersetzung desselben mit Alkohol das *Tribrombenzol* vom Schmelzp. 43 bis 44° erhalten.

Nach C. Wurster (2) liefert das bei 104·5° schmelzende Bromnitroamidobenzol bei Einwirkung von mit salpetriger Säure behandeltem Alkohol das *Bromnitrobenzol* vom Schmelzp. 55 bis 56°. Unter denselben Umständen entsteht aus dem Bromnitroamidobenzol vom Schmelzp. 149 bis 150° das bei 125° schmelzende Bromnitrobenzol (3).

J. Fr. Walker und Th. Zincke (4) haben gefunden, dafs sowohl das bei 125° schmelzende *Bromnitrobenzol* als auch das bei 37° schmelzende Bromnitrobenzol beim Nitriren mit Schwefelsäure und Salpetersäure in der Kälte dasselbe *Bromdinitrobenzol* vom Schmelzp. 72° liefert, und dafs nur bei Anwendung von Wärme aus beiden neben dem gewöhnlichen ein zweites Bromdinitrobenzol in geringer Menge erhalten wird.

Th. Zincke und Fr. Sintenis (5) haben das *Bromnitrobenzol vom Schmelzp. 38°* in das entsprechende Nitranilin (6) und dieses durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in das bei 99° schmelzende Griefs'sche (7) *Phenylendiamin* übergeführt.

Th. Zincke und Fr. Sintenis (8) haben nachgewiesen, dafs bei Nitrirung von festem *Dibrombenzol* nur das bei 84° schmelzende *Dibromnitrobenzol* entsteht, und dafs dabei keine zweite Modification gebildet wird.

E. Wroblevsky (9) theilte Seine (10) in diesen Berichten schon besprochenen Untersuchungen über *Toluolderivate* ausführlicher mit.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1490. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1542. — (3) Vgl. diesen Bericht : Amine, aromatische. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 117. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 123. — (6) Jahresber. f. 1872, 637. — (7) Jahresber. f. 1871, 710. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 124. — (9) Ann. Chem. Pharm. **169**, 147. — (10) Jahresber. f. 1869, 553, 681 u. 684; f. 1870, 527, 528, 529, 530 u. 765; f. 1871, 449, 480, 673 u. 713; f. 1872, 364, 365 u. 648.

H. Hübner und W. Majert (1) haben das feste *Nitrotoluol* in das entsprechende *Chlortoluol* übergeführt. Aus dem Nitrotoluol wurde durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure das Amidotoluol dargestellt, das salzs. Salz desselben mit rauchender Salzsäure übergossen und in den Krystallbrei salpetrige Säure eingeleitet. Nachdem die Masse eine gelbbraune Färbung angenommen hatte und die Krystalle vollständig gelöst waren, wurde die Flüssigkeit am Kühler gekocht. Dabei entwich Stickstoff und mit den Säure- und Wasserdämpfen destillirte ein Oel über, welches aufser Chlortoluol noch Kressol, Nitrokressol und Nitrotoluol enthielt. Deshalb wurde das ganze Product mit Zinn und Salzsäure behandelt, mit Wasser destillirt und zur Befreiung von Kressol mit Natronlauge geschüttelt und nochmals mit Wasser destillirt. Das so erhaltene Chlortoluol siedete bei 160·5° und erstarrte beim Abkühlen auf ungefähr 0° zu einer farblosen blätterigen Krystallmasse, die bei 6·5° schmolz.

H. Hübner und F. Bente (2) machten Mittheilung über die *Einwirkung von Chlor und von Salpetersäure auf Benzyldichlorid.* Beilstein und Kuhlberg (3) haben früher angegeben, dafs aus dem Benzyldichlorid (Benzalchlorid) C_6H_5-$CHCl_2$ und Chlor Parachlorbenzyldichlorid C_6H_4Cl-$CHCl_2$ und daraus bei Oxydation Parachlorbenzoësäure entsteht, dagegen aus demselben Benzyldichlorid und Salpetersäure eine Nitroverbindung, die bei der Oxydation Metanitrobenzoësäure liefert. Danach würden durch das Chlor und die Nitrogruppe verschiedene Wasserstoffatome im Benzyldichlorid ersetzt, während sonst Chlor und Salpetersäure ein gleichartiges Verhalten gegen Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate zeigen. Bezüglich der Einwirkung des Chlors auf Benzyldichlorid und der Bildung der *Parachlorbenzoësäure* bei der Oxydation des entstehenden *Chlorbenzyldichlorids* (Siedep. 255 bis 260°) bestätigen Hübner und Bente die Angaben von Beilstein und Kuhlberg. Bei

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 794. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 803. — (3) Jahresber. f. 1867, 661.

Nitrirung des Benzyldichlorids (unter Abkühlung mit Wasser) erhielten Hübner und Bente neben nitrirtem Benzyldichlorid grofse Mengen von Benzoësäure und Benzaldehyd, welche letztere beiden durch Sodalösung und saures schwefligs. Ammonium entfernt wurden. Das hinterbleibende *Nitrobenzyldichlorid* lieferte dann bei der Oxydation *Paranitrobenzoësäure* vom Schmelzp. 238 bis 239°, wonach die von Beilstein und Kuhlberg beobachtete Metanitrobenzoësäure aus dem bei Einwirkung von Salpetersäure auf Benzyldichlorid gebildeten Benzaldehyd oder der Benzoësäure herstammte. — Wird Benzyldichlorid anhaltend mit alkoholischem Ammoniak gekocht, so entsteht *Benzyläthoxylchlorid* C_6H_5-CHCl-OC_2H_5 in reichlicher Menge. Siedep. 210 bis 212°. Daneben entsteht in kleiner Menge eine aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmelzp. 230°. Beim Eintragen des Benzyläthoxylchlorids in starke Salpetersäure bildet sich sehr leicht derselbe *Nitrobenzoësäureäther* $C_6H_4(NO_2)CO_2C_2H_5$, welcher durch Nitrirung von Benzoësäureäther (1) erhalten wird. Er bildet grofse Krystalle, die bei 44° schmelzen. Mit Kalilauge lieferte er Metanitrobenzoësäure vom Schmelzp. 142°.

Nach H. Hübner und E. A. Grete (2) siedet das aus dem gebromten Paratoluidin (Schmelzp. 117·5°) dargestellte *Metabromtoluol* (Orthobromtoluol nach Wroblevsky) (3) bei 181° (Quecksilberfaden ganz in Dampf).

P. Jannasch und H. Hübner (4) haben Ihre (5) Untersuchung über *Orthoxylol* ausführlicher mitgetheilt.

Nach A. Rommier (6) liefert das in Schwefelsäure unlösliche Xylol (7) vom Siedep. 139 bis 140° ein bei 92° schmelzendes *Dinitroxylol*, das nach Messungen von Des Cloizeaux monokline Krystalle bildet. Aus dem in Schwefelsäure löslichen Xylol entsteht das von Fittig (8) beschriebene Dinitroxylol.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 737; f. 1849, 327. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 801. — (3) Jahresber. f. 1869, 685. — (4) Ann. Chem. Pharm. **170**, 117. — (5) Jahresber. f. 1872, 366. — (6) Bull. soc. chim. [2] **19**, 434. — (7) Jahresber. f. 1870, 534. — (8) Jahresber. f. 1867, 694.

F. Wreden (1) hat *Hexahydroïsoxylol* C_8H_{16} (2) dargestellt durch 48stündiges Erhitzen von 1 Vol. Isoxylol mit 10 Vol. Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 280°. Das Product wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und mit Natrium auf 150° erhitzt. Der über Natrium rectificirte Kohlenwasserstoff siedet zwischen 115 und 120°. Spec. Gew. bei 0° = 0·777. Dampfdichte = 3·75. Gegen Brom und concentrirte Schwefelsäure verhält er sich wie ein Grenzkohlenwasserstoff. Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht bei 48stündigem Erhitzen von 1 Th. Camphersäure mit 12 Th. bei 0° rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280° (3). Zur Reinigung wird das Product in der Kälte mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, gewaschen, getrocknet und mit Natrium auf 160° erhitzt. Der vom Natrium abdestillirte Kohlenwasserstoff siedete bei 115 bis 120° und besafs bei 0° das spec. Gew. 0·784. Wird er einer erneuten Einwirkung von 7 Th. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 2·0 unter den erwähnten Bedingungen unterworfen, so wird er nicht verändert. Aus der Luft absorbirt er keinen Sauerstoff, wodurch er sich vom Tetrahydroïsoxylol unterscheidet.

Br. Radziszewski (4) hat wie Thorpe (5) vergeblich versucht, nach den Angaben Berthelot's (6) durch Einwirkung von Brom auf siedendes Aethylbenzol das *Phenylbromäthyl* darzustellen. Das Product der Reaction zersetzte sich beim Destilliren unter Bildung von Bromwasserstoff und Styrol. Das Phenylbromäthyl erhält man jedoch leicht durch Einwirkung von Brom auf bis 140° erhitztes Aethylbenzol, Waschen, Trocknen und Abkühlen des Productes durch eine Kältemischung, um das gebildete Styrolbromid auskrystallisiren zu lassen. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit ist fast reines Phenylbromäthyl. Das *Styrolbromid* C_6H_5-CHBr-CH_2Br entsteht leicht durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol.

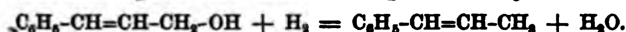
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1379. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 356. — (3) Jahresber. f. 1871, 642. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 492. — (5) Jahresber. f. 1869, 411. — (6) Jahresber. f. 1868, 377.

Aethylbenzol, das auf 145 bis 150° erhitzt ist. Es krystallisirt aus Aether in undeutlichen Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei 68 bis 69° und zersetzt sich in trockenem Zustande; unter Wasser zersetzt es sich selbst im Sonnenlichte nicht. Beim Erhitzen mit Wasser auf 190° spaltet es sich in Bromwasserstoff und *Bromstyrol* C_6H_5-CBr=CH_2. Leitet man die Dämpfe von Styrolbromid durch eine mit gebranntem Kalk gefüllte, schwach glühende Porcellanröhre, so entsteht *Acetenylbenzol* (1) und eine bei 119° schmelzende Verbindung, deren Lösung in Benzol mit Pikrinsäure eine rothe Färbung giebt. Die alkoholische Lösung der letzteren Verbindung wird durch Pikrinsäure weder gefärbt noch gefällt.

R. Wagner und B. Tollens (2) haben versucht, durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Allylbromid, Brombenzol und Benzol das *Allylbenzol* (3) darzustellen. Es wurden jedoch hierbei aufser Diallyl nur dicke ölige Producte erhalten, welche wohl durch Polymerisirung von zuerst gebildetem Allylbenzol entstanden waren. Dieses Oel wurde von Brom ohne Entwicklung von viel Bromwasserstoff stark angegriffen.

C. Chojnacki (4) hat durch Erhitzen von Benzol mit Allyljodür oder Bromür und Zinkstaub auf 100° und Fractioniren des Productes eine kleine Menge von *Allylbenzol* C_9H_{10} erhalten. Dasselbe ist eine bei 155° siedende, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit.

R. Fittig und R. Krügener (5) erhielten durch Behandlung einer erwärmten wässerigen Lösung von Zimmtalkohol mit Natriumamalgam eine kleine Menge von *Allylbenzol* C_9H_{10} :



$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}OH + H_2 = C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3 + H_2O.$$

Auf Veranlassung von Fittig hat L. Rügheimer (6) die Untersuchung der bei Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi auf Zimmtalkohol entstehenden Producte fortgesetzt

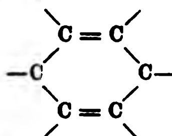
(1) Jahresber. f. 1870, 559. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 588. — (3) Vgl. Fittig u. Bigot, Ann. Chem. Pharm. **141**, 160. — (4) Compt. rend. **76**, 1413. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 214. — (6) Ann. Chem. **172**, 122; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 215.

und gefunden, dafs bei dieser Reaction neben Allylbenzol als Hauptproduct Phenylpropylalkohol (s. u.) entsteht. Das Allylbenzol ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei ca. 165° siedet. Mit Brom vereinigt es sich unter Zischen. Wird bei dieser Reaction gut gekühlt und vorsichtig nur so lange Brom zugesetzt, bis die Farbe nicht mehr sofort verschwindet, so entwickelt sich keine Spur von Bromwasserstoff und erstarrt nach kurzer Zeit das gebildete *Allylbenzoldibromid* $C_9H_{10}Br_2$ krystallinisch. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist es rein. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen glänzenden Nadeln oder Blättern, ist in heifsem Alkohol sehr leicht, in kaltem wenig löslich, schmilzt bei 66·5° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Aug. Kekulé und Bruylants (1) haben durch Einwirkung von Jod auf Terpentinöl *Cymol* (2) erhalten. Da das Jod auf Terpentinöl sehr energisch einwirkt und gröfsere Mengen davon sogar Entflammung veranlassen können, so wurde dasselbe stets in kleinen Mengen in das Terpentinöl eingetragen und jedesmal durch Erhitzen die Reaction nahezu zu Ende geführt, ehe neues Jod zugefügt wurde. Dann wurde längere Zeit am Rückflufskühler erhitzt, wiederholt destillirt und schliefslich der flüssigere Theil des Productes mit Kali gewaschen und rectificirt. Es wurden so aus 50 g Terpentinöl und 23 g Jod 10 g Cymol erhalten, das bei der Oxydation mit Salpetersäure die bei 176° schmelzende Toluylsäure, bei Oxydation mit Chromsäure Terephtalsäure lieferte. Aufser dem Cymol werden noch beträchtliche Mengen eines hochsiedenden Kohlenwasserstoffs gebildet, der *Colophen* zu sein scheint. Kekulé und Bruylants nehmen an, dafs sich bei dieser Reaction zuerst 1 Mol. Jod zu 1 Mol. Terpentinöl addirt und dafs das gebildete Dijodid sich sofort in Jodwasserstoff und jodirtes Terpentinöl (3) zer-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 437. — (2) Jahresber. f. 1872, 367 u. f. — (3) Clermont u. Schützenberger, Bull. soc. chim. [2] 14, 3.

setzt. Bei längerem Erhitzen tritt nochmals Jodwasserstoff aus und es wird Cymol erzeugt. Der freiwerdende Jodwasserstoff scheint sich dabei vorübergehend mit Terpentinöl zu vereinigen und eine Verbindung zu erzeugen, durch deren Zersetzung dann der hochsiedende Kohlenwasserstoff (Colophen ?) gebildet wird. – Wird dampfförmiges Brom mittelst eines Luftstromes in erhitztes Terpentinöl eingeleitet und darauf destillirt, so erhält man eine *Bromwasserstoffverbindung des Terpentinöls* neben hochsiedenden Kohlenwasserstoffen; Cymol wird dabei entweder nicht oder nur in sehr kleiner Menge gebildet. – Kekulé ist der Ansicht, dafs das Terpentinöl nicht ein Hydrocymol im wahren Sinne des Wortes ist, sondern vielmehr der Kohlenstoffkern des Terpentinöls die folgende Structur besitzt :



F. Fittica (1) hat nachgewiesen, dafs die *Cymole aus Campher, Ptychotis-Oel und Thymol* identisch sind. Zur Darstellung des *Thymocymols* (2) erhitzt man eine Mischung von 4 Th. Thymol mit 1 Th. fein gepulvertem Fünffach-Schwefelphosphor am Rückflufskühler bis zum Schmelzen des Thymols, wobei eine ruhige Schwefelwasserstoffentwicklung beginnt, die meistens einen Tag hindurch dauert. Das vom Bodensatz abgegossene Product der Einwirkung wird bis zum Aufblähen des Retorteninhaltes abdestillirt. Durch Fractioniren trennt man das rohe Cymol von dem gleichzeitig entstandenen Thiocymol (s. u.) und reinigt ersteres durch Schütteln mit Natronlauge (1 : 2) und wiederholte Destillation über Natrium. Es siedet bei 175° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und löst sich ohne Entwicklung von schwefliger Säure in reiner starker Schwefelsäure. — Zur Darstellung des *Ptychotiscymols* wurde das käufliche, aus

(1) Ann. Chem. Pharm. 172, 303; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 938. — (2) Jahresber. f. 1871, 456.

den Samen der indischen Umbellifere Ptychotis ajowân geprefste Oel destillirt und der zwischen 170 bis 210° siedende Theil einige Zeit am Rückflufskühler mit Natrium erwärmt und dann rectificirt. Zur weiteren Reinigung schüttelt man am besten die Fraction 175 bis 180° mit einer Auflösung von 1 Th. übermangans. Kalium in 1000 Th. Wasser, läfst einige Zeit damit in Berührung und rectificirt nach dem Trocknen über Natrium. Das so erhaltene Cymol besafs den Siedep. 175 bis 176° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und löste sich in Schwefelsäure ohne Entwicklung von schwefliger Säure. — Das *Camphercymol* stellte Fittica nach dem von Dumas und Péligot (1) zuerst angewandten und von Kekulé in folgender Weise modificirten Verfahren dar. Man mischt gepulverten Campher und Phosphorsäureanhydrid möglichst gut und in solchen Verhältnissen, dafs theoretisch die Bildung von Metaphosphorsäure neben Cymol gesichert ist. Beim Erwärmen am Rückflufskühler beginnt eine schwache Reaction, welche sich ohne weitere Wärmezufuhr vollendet. Das nachher abgegossene rohe Cymol wird noch zweimal mit wenig Phosphorsäureanhydrid gekocht und dann zwei bis dreimal über Natrium rectificirt. Man erhält so 60 bis 80 Proc. Ausbeute an Cymol, welches sich in Schwefelsäure ohne Entwicklung von schwefliger Säure löst, während nach dem Pott'schen (2) Verfahren die Ausbeute selten mehr als 25 bis 30 Proc. beträgt. Das Camphercymol siedet bei 175° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). — Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert das Thymocymol wie die beiden anderen Cymole Paratoluylsäure und bei weiterer Oxydation mit Chromsäure Terephtalsäure. Beim Eintropfen in gelinde, siedende, rothe rauchende Salpetersäure von 1·5 spec. Gew. geben alle drei Cymole neben Oxalsäure hauptsächlich *Mononitrotoluylsäure* $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(CO_2H)$ vom Schmelzp. 189°, wonach die Angabe von Landolph (s. u.), dafs durch Ein-

(1) Berzelius, Jahresber. f. 1839, 341; Delalande, Ann. Chem. Pharm. 38, 342. — (2) Jahresber. f. 1869, 422.

wirkung von rauchender Salpetersäure auf Ptychotiscymol eine bei 184·5° schmelzende Nitrotoluylsäure entstehe, sich wohl auf eine mit Toluylsäure verunreinigte Säure bezieht. — In derselben Weise, wie Landolph (1) aus Camphercymol *Monobromcymol* darstellte, hat Fittica Ptychotiscymol und Thymocymol in die Monobromderivate übergeführt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure lieferten die aus Ptychotiscymol und Thymocymol dargestellten Monobromcymole dieselbe *Monobromtoluylsäure* vom Schmelzp. 204 bis 205°, welche Landolph (2) aus Camphercymol erhielt. — Die Nitrirung des Cymols gelingt am besten in der Weise, dafs man auf 50° erwärmte, durch Untersalpetersäure orangegelb gefärbte Salpetersäure vom spec. Gew. 1·4 mit einigen Tropfen Cymol versetzt und sobald die nicht heftige Reaction beginnt so lange kühlt, bis sie zu Ende ist. Dann setzt man in Absätzen tropfenweise Cymol zu und kühlt beständig. Später tritt auch bei sorgfältigem Verfahren nicht selten eine heftige Reaction ein; man giefst dann rasch in kaltes Wasser. Zweckmäfsig verarbeitet man nicht mehr als 20 g Cymol auf einmal und verwendet dabei 150 bis 200 g Salpetersäure. Bei der Nitrirung des Ptychotiscymols und Thymocymols erhielt Fittica dieselben beiden *Mononitrocymole*, welche Landolph (s. u.) aus Camphercymol darstellte. Das flüssige Nitrocymol wurde nach dem Waschen des Rohproductes mit erwärmter Sodalösung von dem festen durch Destillation mit Wasserdampf getrennt. Zur Reindarstellung des hierbei im Destillationsgefäfs hinterbleibenden festen Nitrocymols wäscht man die terpentinartige Masse mit verdünnter Sodalösung und Wasser ab, löst hierauf in starkem Alkohol unter Erwärmen, filtrirt, läfst erkalten und entfernt sogleich nach der Ausscheidung des Nitrocymols die Mutterlauge, da sich später aus ihr schmierige Nitroproducte ausscheiden, welche sonst schwierig zu entfernen sind. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist es rein. Es löst sich nicht in Wasser, scheidet sich aus Alkohol

(1) Jahresber. f. 1872, 370. — (2) Jahresber. f. 1872, 555.

in weifsen, sternförmig vereinigten prismatischen Krystallen aus und schmilzt bei 125°. — Dieselbe *Nitrotoluylsäure*, welche Landolph (s. u.) durch Oxydation des flüssigen Camphernitrocymols erhielt, entsteht nach Fittica auch aus flüssigem Ptychotis- und Thymonitrocymol. Sie löst sich in 450 Th. kaltem Wasser, sehr leicht in 90procent. Alkohol. Das feste Mononitrocymol liefert bei der Oxydation mit Chromsäure eine neue, von Fittica als *γ-Mononitrotoluylsäure* bezeichnete Säure. Sie ist der Landolph'schen β-Nitrosäure sehr ähnlich und sublimirt wie diese ohne vorher zu schmelzen. Sie unterscheidet sich aber von ihr dadurch, dafs sie sowohl in kaltem als auch in heifsem Wasser so gut wie unlöslich ist und sich schwierig in 90proc. Alkohol löst. — Das aus Ptychotiscymol und Thymocymol dargestellte *cymolsulfos. Baryum* enthält wie das aus Camphercymol erhaltene Salz 3 Mol. H_2O (1). — Durch die beschriebenen Versuche ist nachgewiesen, dafs die drei genannten Cymole identisch und als Benzole zu betrachten sind, welche als Seitenketten Methyl und dasselbe Propyl in der Parastellung enthalten. Dafs das darin enthaltene Propyl Normalpropyl ist, hat Fittica dadurch festgestellt, dafs Er Cymol wie Fittig, Schäffer und König (2) synthetisch durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Normalpropylbromid und krystallisirtem Bromtoluol darstellte und die Identität desselben mit den drei anderen Cymolen durch Ueberführung in Paratoluylsäure (Schmelzp. 177°), Terephtalsäure, α- und β-Nitrocymol und β-Nitrotoluylsäure nachwies.

F. Beilstein und A. Kupffer (3) haben die Identität der *Cymole aus Campher, Kümmelöl und Absinthol* nachgewiesen. Zur Darstellung des *Kümmelöl-Cymols* wurde Kümmelöl durch schmelzendes Kali zersetzt und das rohe Cymol mit concentrirter Schwefelsäure, welcher ein Viertel des Volums Wasser zugesetzt war, geschüttelt. Dadurch wird das im Cymol ent-

(1) Vgl. diesen Bericht : Sulfosäuren. — (2) Jahresber. f. 1868, 435. — (3) Ann. Chem. Pharm. **170**, 282; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1181.

haltene Terpen (1) polymerisirt und bleibt beim Destilliren im Rückstand. Man wiederholt die Behandlung mit Schwefelsäure, zuletzt unter Anwendung von concentrirter Säure und Abkühlen, bis keine Einwirkung mehr erfolgt. Das Cymol siedet bei 175°. Spec. Gew. bei 0° = 0·8708, bei 20·2° = 0·8572. Es löst sich vollständig in rauchender Schwefelsäure. — Das *Campher-Cymol* wurde nach der Methode von Pott (2) durch Einwirkung von 1 Th. Fünffach-Schwefelphosphor auf 2 Th. Campher bereitet und zur Reinigung erst mit Natronlauge, dann aber wiederholt mit kleinen Mengen Vitriolöl unter Abkühlung geschüttelt. Dadurch entzieht man den im Cymol gelösten Campher und kürzt das von Kekulé und Dittmar (3) befolgte Fractioniren sehr erheblich ab. Dieses Cymol siedet bei 175°. Spec. Gew. bei 0° = 0·8732. — Zur Darstellung des *Cymols aus Absinthol* (4) wurde letzteres mit dem halben Gewicht Schwefelphosphor zusammengebracht. Bei gelindem Erwärmen trat eine sehr heftige Reaction ein, nach deren Beendigung alles Flüssige abdestillirt wurde. Das Destillat wurde mit Natronlauge und dann wiederholt mit kleinen Mengen concentrirter Schwefelsäure behandelt. Um sicher alles Absinthol zu entfernen, wurde das rohe Cymol noch ein zweites Mal mit einer kleineren Menge Schwefelphosphor behandelt und dann die Behandlung mit Natronlauge und Schwefelsäure wiederholt. Schliefslich wurde dreimal über Natrium rectificirt. Das erhaltene Cymol siedete bei 175° und besafs bei 0° ein spec. Gew. = 0·8707. Die Identität dieser drei Cymole wurde namentlich nachgewiesen durch ein vergleichendes Studium der daraus dargestellten cymolsulfos. Salze (5).

C. R. A. Wright (6) hat *Cymole von verschiedener Abstammung* untersucht. Sie wurden in folgender Weise dargestellt. 1) Durch Einwirkung von *Phosphorsuperchlorid auf*

(1) Jahresber. f. 1865, 515. — (2) Jahresber. f. 1869, 422. — (3) Jahresber. f. 1872, 556. — (4) Bezüglich des Absinthols vgl. diesen Bericht : Pflanzenstoffe. — (5) Vgl. diesen Bericht : Sulfosäuren. — (6) Chem. Soc. J. [2] **11**, 686 durch Chem. News **27**, 180; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 455 (Corresp.).

Myristicol (1) und Waschen des Productes wurde eine Flüssigkeit erhalten, die beim Erhitzen auf 170 bis 190° unter Chlorwasserstoffentwicklung Cymol lieferte. 2) Bei *Behandlung von Myristicol mit Chlorzink* entsteht Cymol neben einer Verbindung $C_{20}H_{30}O$. 3) Das Product der Einwirkung von *Phosphorsuperchlorid auf Campher* wurde in einem Gefäſse, welches mit einem längeren vertical gestellten Glasrohr verbunden war, bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung digerirt und darauf das Cymol abdestillirt. 4) Das *im Muskatnuſsöl enthaltene Cymol* wurde daraus, nach Polymerisirung der noch darin vorhandenen Kohlenwasserstoffe durch Schwefelsäure, abgeschieden. 5) Das im *Terpentinöl enthaltene Cymol* wurde in ähnlicher Weise wie das vorhergenannte dargestellt. 6) *Cymol aus Hesperiden* : das durch Zusatz von Brom zu gut gekühltem Hesperiden erhaltene Dibromid lieferte beim Erwärmen unter Entwicklung von Bromwasserstoff Cymol. Die Ausbeute beträgt etwa 80 Proc. vom angewandten Hesperiden. 7) In ähnlicher Weise wurde *Cymol aus dem Terpen des Muskatnuſsöles* dargestellt, doch war die Ausbeute weit geringer. 8) Auch das *Cymol aus Kümmelöl* wurde untersucht. Nach wiederholter Destillation über Natrium ergaben sich die folgenden Siedepunkte (corr.) für die obigen acht Cymole :

1	2	3	4
176 bis 178°	173 bis 177°	175 bis 178°	173 bis 177°
5	6	7	8
174 bis 177°	175·5 bis 177·5	176 bis 178°	175·5 bis 177·5°.

Alle hatten denselben Geruch und nach Bestimmungen von J. H. Gladstone gleiches spec. Gew. (0·86), gleichen Refractions-Index (1·48) und gleiche Dispersion (0·035). Bei der Oxydation mit Chromsäure entstanden in allen Fällen dieselben Producte, nämlich Essigsäure (frei von höheren Homologen) und Terephtalsäure (25 bis 50 Proc.), welche frei von Isophtalsäure war. Wright erklärt danach die genannten Cymole für identisch.

(1) Vgl. diesen Bericht : Pflanzenstoffe.

Fr. Landolph (1) hat das *Cymol*, welches im *Ptychotisöl* enthalten ist und in reichlicher Menge daraus durch fractionirte Destillation erhalten werden kann, untersucht. Dasselbe besitzt nach Destillation über Natrium den Siedep. 174 bis 176°. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure giebt es hauptsächtlich gewöhnliche Toluylsäure, bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure neben Essigsäure Terephtalsäure. Salpetersäure von 1·5 spec. Gew. verwandelt das Ptychotis-Cymol in ein flüssiges *Dinitrocymol*, welches durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt werden kann. Spec. Gew. bei 18·5° = 1·206; bei 21° = 1·204. Neben diesem Dinitrocymol bildet sich noch in geringer Menge ein bei 178 bis 180° schmelzender Körper (Trinitrocymol ?) und eine *Nitrotoluylsäure*, welche verschieden ist von der durch Oxydation von α-Nitrocymol (aus Campher-Cymol) entstehenden Säure (s. u.). Sie schmilzt bei 183·5 bis 184·5°, ist in kaltem Wasser wenig, leichter in heifsem Wasser löslich, woraus sie in langen büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt. Aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, erhält man sie in kleinen Nadeln (2).

A. Oppenheim (3) erhielt bei 12stündigem Erwärmen von *Terpencymol* (4) mit Salpetersäure (1 Th. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·35 und 3 Th. Wasser) viel Terephtalsäure und wenig Paratoluylsäure (Schmelzp. 178°), welche letztere nach Zusatz von Wasser aus dem Reactionsproduct abdestillirt wurde. Ebenso wurde mit *Cymol aus Citronenöl* (4) verfahren. Das letztere selbst lieferte bei der Oxydation keinerlei feste Säure. Auch das Citrencymol lieferte Paratoluylsäure neben viel Terephtalsäure.

Fr. Landolph (5) hat α- und β-Mononitrocymol aus Campher-Cymol dargestellt. Die Nitrirung gelingt am besten durch Salpetersäure vom spec. Gew. 1·4 bei einer Temperatur von 40 bis 50°. Wird das mit Sodalösung und Wasser ge-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 937. — (2) Vgl. diesen Bericht S. 362. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 915. — (4) Jahresber. f. 1872, 368. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 936.

waschene Product mit Wasserdämpfen destillirt, so geht das *α-Mononitrocymol* $C_{10}H_{13}(NO_2)$ als eine hellgelbe Flüssigkeit über, welche einen schwachen Cymolgeruch besitzt und nicht unzersetzt flüchtig ist. Spec. Gew. bei 18° = 1·0385. Aus dem bei der Destillation mit Wasser in geringer Menge hinterbleibenden harzigen Rückstand erhält man durch Umkrystallisiren aus Alkohol das *β-Mononitrocymol*, das in sternförmig gruppirten, bei 124·5° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei der Oxydation von *α*-Mononitrocymol mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure entsteht eine *Nitrotoluylsäure* $C_8H_7(NO_2)O_2$, welche verschieden von der gewöhnlichen Nitrotoluylsäure ist. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, etwas mehr in heifsem. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in kleinen Nadeln oder Blättchen. Sie sublimirt ohne vorher zu schmelzen. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln.

Nach A. Rommier (1) liefert das in Schwefelsäure unlösliche Cymol des Steinkohlentheeröls (2) bei mehrtägigem Stehen mit rauchender Salpetersäure in der Kälte ein bei 205° schmelzendes *Dinitrocymol* (3), welches in kaltem Alkohol fast unlöslich ist und sich auch in heifsem Alkohol nur wenig löst. Es scheidet sich daraus in kleinen farblosen Krystallen aus.

J. Guareschi (4) hat die Frage nach der *Umwandlung des natürlichen Cymols in ein optisch actives Tereben* (5) zur Entscheidung zu bringen gesucht. Natürliches Cymol konnte nicht von ganz constantem Siedepunkt erhalten werden, es war aber frei von allen unterhalb 173° siedenden Oelen und gab nach sechsmonatlicher Behandlung mit Alkohol und Salpetersäure nicht eine Spur eines Hydrates. Dieses Cymol ist rechtsdrehend und zwar besitzen die zwischen 173 bis 178° übergehenden Antheile ein bedeutend gröfseres Drehungsvermögen als

(1) Bull. soc. chim. [2] **19**, 434. — (2) Jahresber. f. 1870, 534. — (3) Jahresber. f. 1869, 423. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 758 (Corresp.). — (5) Jahresber. f. 1872, 369.

die zwischen 178 bis 181° übergehenden. Das natürliche Cymol scheint zwei isomere, durch fractionirte Destillation nicht trennbare Cymole zu enthalten. Als in Aetherweingeist gelöstes Cymol drei Wochen lang mit 4procentigem Natriumamalgam behandelt wurde, vergröſserte sich das Drehungsvermögen nicht, es wurde aber bei darauffolgender sorgfältiger Fractionirung eine geringe Menge eines unter 170° siedenden Oeles erhalten, das indessen bei 3wöchentlicher Einwirkung von Salpetersäure und Alkohol kein Hydrat bildete. Diese Versuche schlieſsen die Möglichkeit einer Wasserstoffaddition nicht aus, aber sie beweisen, daſs ein etwa in geringer Menge entstehendes Tereben kein gröſseres Drehungsvermögen besitzt, als das zu seiner Bildung dienende Cymol.

C. R. A. Wright (1) hat die *Terpene des Muskatnuſsöls und des Pomeranzenöls* untersucht. Das aus ersterem Oel durch fractionirte Destillation abgeschiedene Terpen $C_{10}H_{16}$ siedet bei 163 bis 164° (corr.). Das von Gladstone (2) beschriebene *Myristicen* (Siedep. 167°) ist ein Gemenge dieses Terpens mit einem höher siedenden Kohlenwasserstoff, welcher sehr wahrscheinlich Cymol ist. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure lieferte dieses Terpen Kohlensäure, eine Säure, welche wahrscheinlich Ameisensäure war, und eine kleine Menge Terephtalsäure, die wohl von noch etwas beigemengtem Cymol herstammte. Bei Behandlung dieses Terpens mit Salpetersäure erhielt Wright eine von Ihm *Myristisinsäure* genannte Säure, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $C_{20}H_{26}O_{16}$, $2 H_2O$ besaſs. Daneben bildete sich Oxalsäure, etwas Toluylsäure und Terephtalsäure, aber keine Isophtalsäure. — Das aus dem Pomeranzenöl durch Fractioniren abgeschiedene *Hesperiden* $C_{10}H_{16}$ (2) siedet bei 178° (corr.). Bei Behandlung mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure wird es gröſstentheils zu Kohlensäure

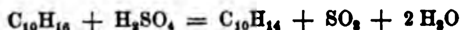
(1) Chem. Soc. J. [2] **11**, 549. — (2) Jahresber. f. 1863, 545; f. 1872, 813.

und Wasser oxydirt. Daneben entsteht etwas Essigsäure, eine Spur von Ameisensäure und eine kleine Menge einer flüssigen, mit dem Campher isomeren Verbindung $C_{10}H_{16}O$. Terephtalsäure oder Toluylsäure konnte nicht unter den Oxydationsproducten aufgefunden werden. Mit Salpetersäure liefert das Hesperiden neben Oxalsäure eine von Wright *Hesperisinsäure* genannte Säure, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $C_{20}H_{26}O_{17}$, $2 H_2O$ besitzt. Terephtalsäure entsteht dabei nicht. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor konnte das Hesperiden nicht in eine an Wasserstoff reichere Verbindung übergeführt werden. Beim Einleiten von Jodwasserstoff in Hesperiden entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{16}$, HJ, welche sich am Licht oder beim Erhitzen zersetzt und beim Abkühlen nicht erstarrt. Wird die alkoholische Lösung derselben mit Cyansilber erhitzt und das Product darauf mit Aetzkali gekocht, so entsteht unter Ammoniakentwicklung eine braune Masse und in kleiner Menge eine in Aether lösliche, nicht flüchtige amorphe Säure.

J. Riban (1) hat gefunden, dafs das nach Sainte-Claire Deville (2) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpentinöl dargestellte *Tereben* keine reine Substanz ist. Riban behandelte Terpentinöl vom Siedep. 156 bis 160° mit $^1/_{20}$ Schwefelsäure unter Vermeidung zu grofser Wärmeentwicklung und destillirte nach 24 Stunden die überstehende, mit Natronlauge gewaschene und darauf getrocknete Flüssigkeit. Das unterhalb 250° Siedende wurde 5 bis 8 mal in dieser Weise behandelt. Bei jeder Destillation bildete sich schweflige Säure und Wasser. Das schliefslich erhaltene Product war vollständig optisch inactiv und konnte durch fractionirte Destillation in folgende Körper gespalten werden : 1) Tereben vom Siedep. 155 bis 156°, 2) Cymol vom Siedep. 174 bis 176°, 3) campherartige, bei ca. 200° siedende und bei 169° schmelzende Verbindung, 4) Colophen

(1) Compt. rend. **76**, 1547 u. **77**, 483; Bull. soc. chim. [2] **20**, 100 u. 244. — (2) Ann. chim. phys. [2] **75**, 37.

vom Siedep. 318 bis 320°, 5) höher siedende beinahe feste Verbindungen. Der zwischen 155 und 185° siedende Theil des Productes wurde vor der weiteren Fractionirung mit Natrium behandelt. — Das reine Tereben $C_{10}H_{16}$ ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit, welche bei — 27° nicht erstarrt und einen schwachen Geruch besitzt. Unter einem Druck von 760 mm siedet es bei 155 bis 156° (corr.). Spec. Gew. bei 0° = 0·877, bei 20° = 0·860, bei 40° = 0·843. Dampfdichte = 4·79. Es ist optisch inactiv. Es ist viel weniger leicht oxydirbar als das damit isomere Terebenthen. Bei 4stündigem Erhitzen auf 300° bleibt es fast unverändert. Bei Behandlung mit Alkohol und Salpetersäure liefert es kein krystallisirtes Hydrat. Schwefelsäure wirkt bei 66° unter starker, durch Abkühlen zu mäfsigender Wärmeentbindung auf Tereben. Die Masse verdickt sich beträchtlich und bei nachheriger Destillation erhält man neben etwas unverändertem Kohlenwasserstoff und Cymol hauptsächlich *Colophen (Ditereben)* $C_{20}H_{32}$ vom Siedep. 318 bis 320° (corr.). Versetzt man Tereben mit einer kleinen Menge von Antimonchlorür $SbCl_3$, so tritt eine von Wärmeentbindung begleitete Reaction ein, welche man nachher durch gelindes Erwärmen zu Ende führt. Das Product wird zuerst mit kaltem, dann wiederholt mit heifsem Alkohol behandelt, der Rückstand in Aether gelöst, dieser abdestillirt und das dabei Hinterbleibende im Vacuum auf 240° erhitzt. Das so erhaltene *Tetratereben* $C_{40}H_{64}$ bildet eine feste, fast farblose, durchscheinende Masse von muscheligem Bruch. — Wird das Tereben mit $^1/_{20}$ des Gewichtes concentrirter Schwefelsäure destillirt, so bildet sich nach der Gleichung :



$$C_{10}H_{16} + H_2SO_4 = C_{10}H_{14} + SO_2 + 2\,H_2O$$

eine geringe Menge von *Cymol*. Der gröfste Theil des Terebens wird dabei polymerisirt. Reichlichere Mengen von Cymol erhält man als Nebenproduct bei der Darstellung des Terebens aus Terpentinöl (s. o.). Der bei 170 bis 185° siedende Theil des Productes der Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpentinöl wird zur Polymerisirung des noch darin enthaltenen Terebens

mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und dann der fractionirten Destillation unterworfen. Das so erhaltene Cymol siedet bei 174 bis 176° (corr.). Das daraus dargestellte cymolsulfos. Baryum enthält nach Riban 2 Mol. Krystallwasser (1). — Beim langsamen Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff über durch Wasser abgekühltes Tereben verwandelt sich dieses in eine krystallinische Masse von *Terebenchlorhydrat* $C_{10}H_{16}$, HCl. Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit giebt bei erneuter Behandlung mit Chlorwasserstoff eine weitere Menge von Chlorhydrat. Durch Abkühlen auf — 15° und Abpressen innerhalb der Kältemischung werden noch die letzten Reste des gelösten Chlorhydrates erhalten. Schliefslich bleibt eine geringe Menge einer Flüssigkeit, aus der kein Chlorhydrat mehr entsteht. Das Terebenchlorhydrat dissociirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in *β-Camphen* und Chlorwasserstoff. Zur Reindarstellung des Terebenchlorhydrates bringt man dasselbe am besten in einen geräumigen Ballon, verdrängt die Luft durch trockenen Chlorwasserstoff, schmilzt zu, stellt in ein Sandbad uud erhitzt das Ganze auf einem Wasserbad. Das in dieser Weise sublimirte Terebenchlorhydrat bildet krystallinische Krusten oder federförmige Krystalle, welche sich zu einem Pulver zerreiben lassen, besitzt einen campherartigen Geruch, schmilzt bei 125° und ist optisch inactiv. Durch kaltes Wasser wird es in Salzsäure und krystallisirtes β-Camphen $C_{10}H_{16}$ zersetzt. Beim Kochen mit Wasser entstehen nur flüssige Producte. Beim Erkalten der warmen Lösung in absolutem Alkohol scheidet sich das Terebenchlorhydrat in weifsen Blättern aus, wenn die Lösung nicht über 55 bis 60° erhitzt wurde. Eine geringe Zersetzung tritt auch hierbei ein. Beim Kochen des Terebenchlorhydrates mit Alkohol wird es rasch zersetzt, indem ein flüssiger Körper entsteht, der mit Chlorwasserstoff kein krystallisirtes Chlorhydrat liefert. — Riban hat ferner das Verhalten der Chlorhydrate einiger Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ gegen Wasser unter-

(1) Vgl. diesen Bericht S. 364 und : Sulfosäuren, aromatische.

sucht. Das *Terebentenchlorhydrat* wird durch kaltes Wasser nicht und durch kochendes nur spurenweise zersetzt. Die *Chlorhydrate des Camphens* werden durch kaltes und durch kochendes Wasser unter Rückbildung von Camphen langsam zersetzt. Die *Chlorwasserstoffäther der beiden Borneole* werden unter denselben Bedingungen in analoger Weise, aber langsamer verändert.

Orlowsky (1) hat das *Tereben* untersucht und gefunden, dafs bei der Darstellung desselben aus Terpentinöl mittelst Schwefelsäure sich bedeutende Mengen von *Cymol* bilden (s. o.). Terpentinöl wurde mit Schwefelsäure behandelt, bis es keine Einwirkung auf die Polarisationsebene zeigte, und die von 160 bis 210° siedende Fraction des Destillates abgeschieden. Durch vielfaches Fractioniren derselben gelang es, daraus Tereben vom Siedep. 155 bis 157° und Cymol vom Siedep. 174 bis 176° abzuscheiden. Das Tereben hatte ein spec. Gew. = 0·8624 bei 15°, besafs einen angenehmen Geruch, wurde von Schwefelsäure wie das Terpentinöl verändert und lieferte bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch bis zu 0·5 Proc. Terephtalsäure, welche wohl von beigemengtem Cymol herrührte. Die Menge des bei obiger Reaction gebildeten Cymols ist beträchtlicher als die des Terebens und nimmt bei wiederholter Einwirkung der Schwefelsäure zu. Das Cymol besitzt einen angenehmen Geruch nach Citronen, ist optisch inactiv und wird durch Schwefelsäure nur schwach gelblich gefärbt. Spec. Gew. bei 16° = 0·858. Bei der Oxydation mit Chromsäurelösung liefert es 35 bis 40 Proc. Terephtalsäure. Durch verdünnte Salpetersäure wird es in Paratoluylsäure vom Schmelzp. 176 bis 177° übergeführt. Das Baryumsalz der durch rauchende Schwefelsäure erhaltenen Sulfosäure zeigte alle Eigenschaften des Salzes aus gewöhnlichem Cymol. Die Bildung des Cymols bei der Darstellung von Tereben erklärt sich aus der oxydirenden Einwirkung der Schwefelsäure, die dabei theilweise in schweflige Säure übergeht. Auch

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1257 (Corresp.).

aus altem, an der Luft gelb gewordenem Terpentinöl konnte durch Waschen mit Kalkwasser, Destillation mit Wasserdämpfen und fractionirte Destillation eine kleine Menge von Cymol abgeschieden werden.

Nach V. v. Richter (1) geht die Umwandlung des *Terebens in Cymol* leichter vor sich, als die des Terpentinöls. Es genügt dazu, das Dibromid des Terebens mit alkoholischer Kalilösung zu behandeln und das Product über Natrium zu destilliren.

Nach G. Schultz (2) siedet *Diphenyl* unter einem Druck von 762 mm bei 254° (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

V. Meyer und C. Wurster (3) erhielten *Diphenylmethan* $CH_2(C_6H_5)_2$ durch Behandlung eines Gemisches von Benzol und Benzylalkohol mit Schwefelsäure, die nach der von Baeyer (4) gegebenen Vorschrift mit Eisessig verdünnt war. Bei Abkühlung ist die Ausbeute an Diphenylmethan (Schmelzp. 25·5°) sehr reichlich. Es entstehen dabei noch über 300° siedende feste Kohlenwasserstoffe.

Nach R. Fittig (5) wird das Diphenylenketon (6) $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\right> CO$ durch Destillation über Zinkstaub leicht und vollständig glatt zu *Diphenylenmethan* $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\right> CH_2$ reducirt. Dasselbe krystallisirt in farblosen dünnen glänzenden Blättchen oder warzenförmigen Aggregaten. Es ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Schmelzp. 113 bis 114°.

Plascuda und Th. Zincke (7) haben gefunden, daſs das aus Benzylchlorid und Toluol mit Zink dargestellte *Benzyltoluol* (8) in den meisten Fällen aus zwei Modificationen besteht,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1258. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 415. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 963 (Corresp.). — (4) Dieser Bericht S. 350. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 187. — (6) Jahresber. f. 1872, 431. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 906. — (8) Jahresber. f. 1871, 437.

insofern es bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch neben der früher von Zincke (1) beschriebenen Benzoylbenzoësäure eine damit isomere Säure, die *β-Benzoylbenzoësäure* (2), liefert. Auch das bei theilweiser Oxydation des Benzyltoluols entstehende Tolylphenylketon (3) ist ein Gemenge von *festem und flüssigem Tolylphenylketon*. Es blieb auch bei wochenlangem Aufbewahren flüssig und erst bei Berührung mit einem Krystall des von Kollarits und Merz (4) beschriebenen festen Tolylphenylketons erstarrte es theilweise. Durch fractionirte Destillation, Abkühlen unter Zusatz eines Krystalles des festen Tolylphenylketons, Auspressen und Wiederholung dieser Operationen wurden die beiden Ketone getrennt. Der Siedep. des flüssigen Ketons lag bei 305 bis 306° (Thermometerkugel im Dampf); wurde das Thermometer ganz in den Dampf gebracht, so ging die Hauptmenge bei 315 bis 316° (758 mm Druck) über, während das feste Keton unter denselben Bedingungen den Siedep. 313 bis 314° resp. 326·5° zeigte. Das feste Keton erwies sich als identisch mit dem von Kollarits und Merz beschriebenen festen Tolylphenylketon, und ist wahrscheinlich auch das flüssige Keton identisch mit dem von Diesen erhaltenen flüssigen Tolylphenylketon. — Aufser den genannten Verbindungen erhielten Plascuda und Zincke bei der Oxydation des Benzyltoluols eine kleine Menge von *Anthrachinon* (5).

Br. Radziszewski (6) erhielt bei der Destillation von phenylessigs. Baryum mit einem geringen Ueberschufs von Schwefel *Stilben*. Durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Aether wird dasselbe rein erhalten. Die Ausbeute ist sehr gut. Bei dieser Reaction entwickeln sich verschiedene Gase, unter denen Schwefelwasserstoff nachgewiesen wurde, und bleibt in der Retorte neben einem Baryumsalz noch Kohle. Wird phenylessigs. Blei mit einem grofsen Ueber-

(1) Jahresber. f. 1871, 609. — (2) Vgl. diesen Bericht : Säuren, aromatische. — (3) Jahresber. f. 1871, 536. — (4) Vgl. diesen Bericht : Ketone. — (5) Vgl. diesen Bericht S. 391. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 390.

schufs von Schwefel destillirt, so entsteht neben Stilben noch ein anderer, leichter schmelzbarer Körper.

J. Strakosch (1) hat durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Nitrobenzylchlorid *Dinitrostilben* $C_6H_4(NO_2)CH=CHC_6H_4(NO_2)$ erhalten. Zur Darstellung desselben löst man Nitrobenzylchlorid in warmem Alkohol, vermischt mit überschüssiger wässeriger Kalilauge, filtrirt die sich sofort abscheidenden schwefelgelben Flocken ab und krystallisirt aus Nitrobenzol um. Das Dinitrostilben krystallisirt in glänzenden gelben grünschimmernden Nadeln, löst sich sehr wenig in Alkohol, fast gar nicht in Aether und Benzol, in erheblicher Menge in Nitrobenzol. Auch in heifsem Eisessig löst es sich in beträchtlicher Menge und scheidet sich gröfstentheils beim Erkalten in warzig gruppirten Krystallen aus. Es schmilzt oberhalb 280° zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Es sublimirt in gelben Blättern. Mit Salpetersäure liefert es gelbe harzige Körper. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht eine braune amorphe Masse, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Durch Kochen mit alkoholischem Schwefelammonium wird es in Nitroamidostilben, beim Erhitzen damit auf 100° in Diamidostilben übergeführt (2).

G. Goldschmiedt (3) erhielt *Diphenyläthan* $(C_6H_5)_2HC\text{-}CH_3$ durch Reduction des Diphenyltrichloräthans (s. u.). Dasselbe wurde nahezu 5 Monate lang unter Alkohol mit Natriumamalgam in Berührung gelassen, wobei die Temperatur während des gröfsten Theiles der Zeit auf 30 bis 40° erhalten wurde. Dabei bildete sich zuerst Diphenyldichloräthylen (s. u.) in Folge der Einwirkung des entstandenen Natriumalkoholats auf das Diphenyltrichloräthan. Aus dem erhaltenen Oel wurden die letzten Reste des Chlors durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 210° und darauf folgende Digestion mit Natrium auf dem Wasserbade entfernt. Das Diphenyläthan

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 328. — (2) Dieser Bericht: Amine, aromatische. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1501.

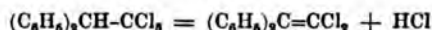
entsteht ferner beim Erhitzen von Diphenyltribromäthan mit Jodwasserstoffsäure (s. u.) oder Behandlung von Diphenyltribromäthan und Diphenyldichloräthylen mit Natriumamalgam. Das Diphenyläthan ist ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Oel von hohem spec. Gew. und sehr angenehmem Geruch. Es siedet bei 268 bis 271° und erstarrt, wenn es vollkommen rein ist, in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz zu einer weifsen Krystallmasse. Bei der Oxydation des Diphenyläthans mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure wurde neben etwas Benzoësäure nur *Benzophenon* vom Schmelzp. 48° erhalten, wonach möglicherweise zuerst Diphenylessigsäure gebildet wird, welche nach Jena (1) bei weiterer Oxydation Benzophenon liefert. Beim Durchleiten der Dämpfe des Diphenyläthans durch ein mit Bimssteinstücken gefülltes glühendes Rohr scheint sich *Stilben* zu bilden. Brom wirkt energisch auf Diphenyläthan ein. Rauchende Salpetersäure löst es sehr leicht und scheiden sich aus dieser Lösung bald Krystalle ab, während auf Zusatz von Wasser harzige Producte ausfallen.

E. Hepp (2) stellte durch Behandlung eines Gemisches von 1 Mol. Dichloräther und 2 Mol. Benzol mit Schwefelsäure die *Verbindung von Monochloraldehyd mit Benzol* $CH_2Cl\text{-}CH(C_6H_5)_2$ dar (3). Bringt man Schwefelsäure zu der Mischung von Dichloräther und Benzol, so trübt sich die Flüssigkeit und das Benzol scheidet sich als hellroth gefärbte Schicht aus. Man fährt mit dem Zusatz von Schwefelsäure unter fortwährendem Schütteln und zeitweisem Abkühlen so lange fort, bis die Reaction beendigt ist, wobei viel Salzsäure entweicht und die Masse eine dunkelbraune Farbe annimmt, läfst einen Tag stehen und giefst in Wasser. Die dabei als Oel ausfallende Verbindung $CH_2Cl\text{-}CH(C_6H_5)_2$ konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden. Wird das Oel in Aether gelöst, dieser nach dem Trocknen abdestillirt und die zurückbleibende pechartige Masse

(1) Jahresber. f. 1870, 708. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1489. — (3) Der Dichloräther liefert bei Einwirkung von Schwefelsäure Monochloraldehyd, Aethylschwefelsäure und Salzsäure. Vgl. Jahresber. f. 1871, 888.

destillirt, so entsteht unter Chlorwasserstoffentwicklung *Stilben.* Hepp nimmt an, dafs letzteres durch moleculare Umlagerung des Kohlenwasserstoffs $CH_2{=}C(C_6H_5)_2$ gebildet werde.

A. Bayer (1) hat gefunden, dafs das früher von Ihm (2) beschriebene *Diphenyltrichloräthan* beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge nach der Gleichung :



$$(C_6H_5)_2CH\text{-}CCl_3 = (C_6H_5)_2C{=}CCl_2 + HCl$$

in *Diphenyldichloräthylen* übergeht, welches aus Alkohol in grofsen, sehr flachen, bei 80° schmelzenden Prismen krystallisirt.

G. Goldschmiedt (3) hat das Diphenyltrichloräthan $(C_6H_5)_2CH\text{-}CCl_3$ und das Diphenyltribromäthan $(C_6H_5)_2CH\text{-}CBr_3$ untersucht. Das *Diphenyltrichloräthan*, dessen Darstellung schon von Baeyer (4) beschrieben wurde, löst sich leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heifsem Eisessig und Alkohol, weniger leicht in kaltem Alkohol, Benzol und Anilin. Beim Erhitzen desselben mit Kalk tritt der Geruch nach Diphenyl auf. Bei trockener Destillation des Diphenyltrichloräthans entsteht das *Diphenyldichloräthylen*, welches Baeyer (s. o.) daraus durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge erhielt. Das Diphenyldichloräthylen ist fast unzersetzt destillirbar, ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger in Alkohol und Benzol. Aus heifsem Alkohol krystallisirt es in zolllangen flachen Prismen, aus kalter nicht zu concentrirter alkoholischer Lösung in sehr gut ausgebildeten Säulen. Aus Aether-Alkohol scheidet es sich in langen Nadeln aus. Diese drei Arten von Krystallen zeigen identische Formen und gehören nach Messungen von Hintze dem monoklinen System an. Axenverhältnifs : a (Klinodiag.) : b (Orthodiag.) : c = 1·3367 : 1 : 1·7588, Neigung von a zu c = 119°49'. Comb. : $0P . \infty P\infty . + {}^1/_2 P\infty . + P . + {}^2/_3 P . + 2P4$. Die Krystalle sind nach der Symmetrieaxe ausgebildet; Zwillinge nach der Basis.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 223. — (2) Jahresber. f. 1872, 358. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 985. — (4) Jahresber. f. 1872, 358.

Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Diphenyltrichloräthan mit Jodkalium trat keine Einwirkung ein; nach dem Erhitzen auf 200° im zugeschmolzenen Rohre war Salzsäure ausgetreten, während der Alkohol vollständig zu Aether umgewandelt war. Cyankalium wirkt beim Kochen mit Diphenyltrichloräthan in alkoholischer Lösung langsam unter Bildung von Blausäure und Diphenyldichloräthylen ein. Leitet man die Dämpfe von Diphenyltrichloräthan über zur Rothgluth erhitzten Zinkstaub, so entsteht *Stilben* $C_{14}H_{12}$ neben wenig einer nach Benzol und Diphenyl riechenden Flüssigkeit. — Zur Darstellung des *Diphenyltribromäthans* $(C_6H_5)_2HC\text{-}CBr_3$ versetzt man ein Gemenge von Bromal (1 Mol.) und Benzol (2 Mol.) mit etwa dem doppelten Volum concentrirter Schwefelsäure. Das Gemisch färbt sich zunächst orangegelb, dann braun und schliefslich schmutzig grün. Dabei findet, besonders wenn kein Ueberschufs von Benzol angewandt wurde, eine Ausscheidung von manchmal ziemlich grofsen Krystallen statt. Nachdem die Masse nach Verlauf von 2 bis 3 Tagen breiig geworden ist, giefst man in Wasser, wäscht die abgeschiedenen Krystalle zuerst mit kaltem, dann mit warmem Wasser ab und krystallisirt unter Anwendung von Thierkohle aus absolutem Alkohol um. Das in den Mutterlaugen enthaltene gelbe Oel, welches sehr schwer zu entfernen ist, vermindert die im Uebrigen sehr gute Ausbeute. Das Diphenyltribromäthan krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Blättchen, aus Aether in wasserhellen, 5 bis 6 mm langen Prismen, welche nach Messungen von Hintze dem monoklinen System angehören. Axenverhältnifs: a (Klinodiag.) : b (Orthodiag.) : c = 0·60708 : 1 : 0·60483. Neigung von a zu c = 100°31′. Comb. : $\infty P . \infty P \infty . (\infty P \infty) . (\infty P 2) . (P \infty) . 2 P \infty$. Es schmilzt bei 89°, löst sich leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heifsem Eisessig und Alkohol, weniger leicht in kaltem Alkohol, Benzol und Anilin. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Wird es mit Kalk erhitzt, so tritt der Geruch nach Diphenyl auf. Kocht man Diphenyltribromäthan einige Zeit mit alkoholischer Kalilauge am Rückflufskühler und giefst die Masse dann in Wasser,

so scheiden sich darin kleine glänzende Nadeln von *Diphenyldibromäthylen* $(C_6H_5)_2C{=}CBr_2$ ab, das aus Aether-Alkohol in zolllangen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 83° und siedet unter nur sehr geringer Zersetzung über 300°. Von Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff wird es leicht, weniger von Benzol und Alkohol gelöst. Das Diphenyldibromäthylen entsteht ferner aus Diphenyltribromäthan bei der trockenen Destillation desselben, beim Erhitzen desselben mit alkoholischem Ammoniak auf 140 bis 150° und beim Erhitzen mit essigs. Silber und etwas Eisessig auf 140 bis 150°. Letztere Reaction verläuft wohl nach der Gleichung : $(C_6H_5)_2CH\text{-}CBr_3 + C_2H_3O_2 . Ag = (C_6H_5)_2C{=}CBr_2 + AgBr + C_2H_4O_2$. Mit Brom vereinigt sich das Diphenyldibromäthylen nicht, selbst wenn man es mit demselben in Lösung von Schwefelkohlenstoff auf 140° erhitzt. — Bei mehrstündigem Erhitzen von 5 g Diphenyltribromäthan mit 20 g Jodwasserstoffsäure vom Siedep 127° und 1·5 g rothem Phosphor auf 170° wurde neben einem Oel eine Verbindung erhalten, welche bei 80° schmolz und aus Aether sich in Krystallen ausschied, die nach Messungen von Hintze dem monoklinen System angehören. Axenverhältniſs : a (Klinodiag.) : b (Orthodiag.) : c = 1·2221 : 1 : 0·42465. Neigung von a zu c = 105°21′40. Comb. : $\infty P \,.\, \infty P \infty \,.\, (P \infty)$. Bei der Analyse dieser Verbindung, deren Menge nur zu einer Verbrennung ausreichte, wurde gefunden 49·2 Proc. C und 3·91 Proc. H, wonach es unentschieden ist, ob dieselbe als Diphenyldibromäthan oder Diphenyldibromäthylen zu betrachten ist. Als das Gemenge von Diphenyltribromäthan, Jodwasserstoffsäure und Phosphor 7 bis 8 Stunden lang auf 210° erhitzt wurde, entstand ein Product, welches sich durch die Analyse als ein Gemenge von $C_{14}H_{11}Br$ und Diphenyläthan $C_{14}H_{14}$ (s. o.) erwies.

Br. Radziszewski (1) erhielt durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine Mischung von Phenylbromäthyl und Aethylbenzol den Kohlenwasserstoff $C_6H_5\text{-}C_2H_4\text{-}C_6H_4\text{-}C_2H_5$. Bei der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 494 u. 811.

Oxydation liefert derselbe als Hauptproduct Parabenzoylbenzoësäure (1), ferner Terephtalsäure, Benzoësäure, Kohlensäure und eine Ketonverbindung von der Formel C_6H_5-CO-CH_2-C_6H_4-C_2H_5 oder C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_4-C_2H_5, welche aus Aether in rhombischen, bei 120° schmelzenden Krystallen sich ausscheidet und einen an Pilze und Pergamottöl erinnernden Geruch besitzt.

G. Goldschmiedt und E. Hepp (2) haben *Dimethylstilben* CH_3-C_6H_4-CH=CH-C_6H_4-CH_3 dargestellt durch Reduction von Ditolyltrichloräthan mit Zinkstaub und durch Destillation von Ditolylmonochloräthan. Erstere Reaction verläuft bei so niederer Temperatur, daſs die Destillation in Retorten vorgenommen werden kann. Das Dimethylstilben bildet irisirende Blättchen, die bei 176 bis 177° nach vorherigem Erweichen schmelzen und sublimiren. Es siedet über 300°. Es ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Aether und kochendem Alkohol, jedoch weniger als das Stilben. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert das Dimethylstilben neben Benzoësäure und Kohlensäure Terephtalsäure, bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. 1·4 und 4 Vol. Wasser) Paratoluylsäure vom Schmelzp. 176°. Das in Schwefelkohlenstoff oder Aether gelöste Dimethylstilben verbindet sich direct mit Brom. Das entstehende *Dimethylstilbenbromid* CH_3-C_6H_4-CHBr-CHBr-C_6H_4-CH_3 scheidet sich aber nicht gleich aus, wie dieſs beim Stilben der Fall ist, sondern erst nach einigen Stunden. Bei der Darstellung des Bromides unter Anwendung einer Lösung in Schwefelkohlenstoff schieden sich aus der Mutterlauge beim Abdampfen nicht näher untersuchte Nadeln ab, die sich durch ihre gröſsere Löslichkeit von dem Bromid unterschieden. Das Dimethylstilbenbromid bildet sehr kleine weiſse glänzende Nadeln. Beim Erhitzen bräunt es sich schon unterhalb des Schmelzpunktes, der bei 207 bis 209° liegt, und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. Es ist sehr wenig

(1) Vgl. diesen Bericht Ketone, aromatische. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1504.

löslich in Aether und kochendem Alkohol, etwas mehr in Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in kochendem Xylol. Wird es mit alkoholischer Kalilauge auf 140° erhitzt, so entsteht *Dimethyltolan* CH_3-C_6H_4-C≡C-C_6H_4-CH_3, das aus Alkohol in zolllangen Nadeln, aus Aether in silberglänzenden Blättchen krystallisirt. Es ist in Alkohol und in Aether ziemlich löslich. Schmelzp. 136°.

G. Schultz (1) hat unter den beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch eine glühende Röhre entstehenden Producten (2) das *Paradiphenylbenzol* $C_6H_4(C_6H_5)_2$ aufgefunden, welches sehr wahrscheinlich mit dem von Riese (3) beschriebenen Diphenylbenzol identisch ist. Bei der Destillation des Rohproductes geht nach dem Diphenyl das Paradiphenylbenzol mit einem anderen Kohlenwasserstoff über, der in Alkohol leicht löslich ist, gut krystallisirt, bei etwa 85° schmilzt und bei 360° siedet. Von diesem wird das in Alkohol schwer lösliche Paradiphenylbenzol durch Umkrystallisiren und Auswaschen mit Alkohol befreit. Nach Behandlung mit Aether, welcher gelbe schmierige Beimengungen löst, ist es vollkommen weifs. Es schmilzt bei 205° und siedet über 360°. In der Nähe des Schmelzpunktes sublimirt es in irisirenden Blättchen. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich selbst in kochendem Alkohol schwierig, leichter in Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther und ziemlich leicht in Benzol, besonders in warmem. Eine Verbindung mit Pikrinsäure konnte nicht erhalten werden. Bei der Oxydation liefert es zuerst Diphenylcarbonsäure C_6H_5-C_6H_4-CO_2H (4) und bei weiterer Oxydation Terephtalsäure.

Th. Zincke (5) theilte eine Untersuchung mit über die Kohlenwasserstoffe, welche neben Benzylbenzol (6) bei *Einwirkung von*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 415. — (2) Dieser Bericht S. 352. — (3) Jahresber. f. 1870, 559; f. 1872, 360. — (4) Dieser Bericht : Säuren, aromatische. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 119. — (6) Jahresber. f. 1871, 437; vgl. auch diesen Bericht S. 349.

Zinkstaub auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Benzol entstehen. Bei der Destillation des Rohproductes dieser Reaction steigt, nachdem das Benzylbenzol übergegangen ist, die Temperatur rasch bis zur Thermometergrenze und darüber und man erhält in reichlicher Menge ein öliges Destillat, welches nach einiger Zeit zu einem körnig-krystallinischen Brei erstarrt. Gegen Ende der Destillation destillirt in kleiner Menge ein fester gelber Körper über, welcher gesondert aufgefangen wurde, und schliefslich verkohlt der Rückstand. Die breiförmige, etwa eben so viel wie das erhaltene Benzylbenzol betragende Masse wurde zur Entfernung der flüssigen Producte einigemal mit geringen Mengen Aether behandelt und ausgeprefst. Aus dem Aether schieden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, während schliefslich ein dickes Oel gelöst blieb, das auch bei längerem Stehen in der Kälte nichts abschied. Die festen Producte gaben beim Umkrystallisiren aus heifsem absolutem Alkohol gut ausgebildete harte glänzende Spiefse, die meistens an beiden Enden zugespitzt waren, bei rascherem Erkalten wurden auch wohl kleinere prismatische Krystalle erhalten, während in den Mutterlaugen sich aufser etwas öligen Producten noch ein anderer Kohlenwasserstoff befand. Diese spiefsigen Krystalle bestehen aus einem Gemenge von zwei Kohlenwasserstoffen, welche zusammenzukrystallisiren vermögen. Sie lassen sich aus den reinen Kohlenwasserstoffen durch Lösen eines Gemisches derselben in heifsem Alkohol wieder herstellen. Der Kohlenwasserstoff I wurde durch Behandlung des Gemisches mit Aether, worin sich wesentlich der Kohlenwasserstoff II löst, häufiges Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol, neues Behandeln mit Aether u. s. w. rein erhalten. In den verschiedenen Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen, besonders in den zuerst erhaltenen, ist der Kohlenwasserstoff II neben anderen Producten enthalten, welche in der Weise entfernt werden können, dafs man die heifse Lösung in verhältnifsmäfsig viel Alkohol nur eben erkalten läfst, dann die Flüssigkeit rasch von den Krystallen abgiefst, etwas eindampft und wieder in ähnlicher Weise verfährt. Der Kohlenwasserstoff II krystallisirt nämlich schon beim Erkalten, während

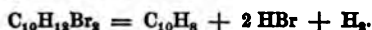
die übrigen Producte, welche noch nicht rein erhalten werden konnten, erst nach längerem Stehen oder beim Schütteln sich abscheiden. Hier sowohl wie bei dem Kohlenwasserstoff I wurde das Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol so lange fortgesetzt, bis der durch Eintrocknen der Mutterlauge erhaltene Rückstand denselben Schmelzpunkt zeigte, wie die ausgeschiedenen Krystalle. Der Kohlenwasserstoff I krystallisirt aus heifsem Alkohol in dünnen flachen, stark glänzenden Blättchen. Aus verdünnten heifsen Lösungen erhält man grofse durchsichtige Blätter oder dünne, meist schiefwinkelige Tafeln. Eine alkoholisch-ätherische Lösung hinterläfst beim freiwilligen Verdunsten unregelmäfsig begrenzte, concentrisch gehäufte Täfelchen. In heifsem Alkohol ist der Kohlenwasserstoff leicht löslich, in kaltem sehr wenig. In Chloroform, Benzol und Schwefelkohlentoff ist er leicht löslich, etwas schwerer in Aether. Er schmilzt bei 86°, erstarrt nach dem Schmelzen beim langsamen Abkühlen nicht krystallinisch, sondern bleibt völlig durchsichtig, aber bei Berührung mit einem festen Körper oder bei schwachem Erwärmen krystallisirt er sofort. Der Erstarrungspunkt liegt bei etwa 78°. Mit Pikrinsäure verbindet er sich nicht. Der Kohlenwasserstoff II krystallisirt aus der heifsen alkoholischen Lösung in langen schmalen flachen, seideglänzenden Nadeln. Er ist in den oben genannten Lösungsmitteln bei weitem löslicher wie der Kohlenwasserstoff I, schmilzt bei 78° und erstarrt bei 68°. Bei langsamem Abkühlen erstarrt er zu einer klaren amorphen Masse, welche bei Berührung krystallinische Structur annimmt. Mit Pikrinsäure geht er ebenfalls keine Verbindung ein. Zincke hält die beiden Kohlenwasserstoffe für isomere *Dibenzylbenzole* $C_{20}H_{18}$; möglicherweise könnte der eine auch ein Tribenzylbenzol $C_{27}H_{24}$ sein.

P. Rasenack (1) erhielt aus den am höchsten siedenden Antheilen des *Steinkohlentheeröls* einen Kohlenwasserstoff, welcher dem Chrysen sehr ähnlich ist, sich weit schwerer löst als

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1401.

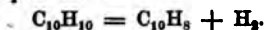
dieses und nur sehr schwer in das für Chrysen so charakteristische Chinon überführbar ist. Das nach langem Erhitzen mit Chromsäure und Essigsäure erhaltene Product löst sich violettroth in Schwefelsäure, bei langem Kochen jedoch indigblau, wie das Chrysochinon. Wird dieser Kohlenwasserstoff mit durch Kobaltglas gegangenem Sonnenlicht beleuchtet, so erscheint er rosenroth, während Anthracen und Naphtalin unter denselben Umständen in blauem, Chrysen in grünlichem Lichte leuchten.

Nach B. Aronheim (1) entsteht beim Ueberleiten der Dämpfe von Phenylbutylenbromid (2) über schwach rothglühenden Aetzkalk *Naphtalin* in fast theoretischer Menge :



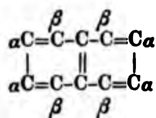
$$C_{10}H_{12}Br_2 = C_{10}H_8 + 2\,HBr + H_2.$$

Auch das schon früher erwähnte Product der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Phenylbutylenbromid (2) liefert in derselben Weise Naphtalin :



$$C_{10}H_{10} = C_{10}H_8 + H_2.$$

C. Liebermann und A. Dittler (3) haben Versuche angestellt, um Anhaltspunkte über die Stellung zu gewinnen, welche in den mit α und β bezeichneten isomeren *Monosubstitutionsproducten des Naphtalins* die substituirende Gruppe einnimmt. Als α-Monosubstitutionsproducte werden diejenigen bezeichnet, welche von α-Naphtalinmonosulfosäure ausgehend durch einfachen Austausch der substituirenden Gruppen in einander überführbar sind. Gelingt es nachzuweisen, dafs eine in ein α-Derivat des Naphtalins substituirend eingetretene Gruppe 1) sich in demselben Benzolkern wie die schon vorhandene befindet, 2) ebenfalls die α-Stellung einnimmt und 3) der zuerst vorhandenen benachbart steht, so ist damit die α-Stellung, wie es das Schema (4) :



(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 67. — (2) Jahresber. f. 1872, 371. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 945. — (4) Jahresber. f. 1870, 563.

angiebt, bewiesen. Liebermann und Dittler haben nun durch Kochen des von Andreoni und Biedermann (1) beschriebenen Nitroacetnaphtalids $C_{10}H_6(NO_2).NH(C_2H_3O)$ mit alkoholischer Kalilauge das Nitronaphtylamin $C_{10}H_6(NO_2).NH_2$ vom Schmelzp. 191° dargestellt und aus diesem durch Elimination der Amidogruppe mittelst der Griefs'schen Reaction α-Nitronaphtalin erhalten. Wird die verdünnte Lösung des salzs. Diamidonaphtalins $C_{10}H_6(NH_2)_2$, 2HCl, welches man leicht aus dem Nitroacetnaphtalid durch Reduction u. s. w. erhält, mit dem gleichen Volum einer einproc. Chromsäurelösung versetzt, so entsteht schon in der Kälte *Naphtochinon* $C_{10}H_6O_2$, das in grofser Menge beim Destilliren mit den ersten Wasserdämpfen übergeht. Es liefert beim Eindampfen mit Salpetersäure reichliche Mengen von Phtalsäure und ist identisch mit der von Groves (2) dargestellten Verbindung. Aus dem Mitgetheilten schliefsen Liebermann und Dittler, dafs den α-Naphtalinderivaten das oben angeführte Schema entspreche (3).

F. Beilstein und A. Kuhlberg (4) haben Ihre (5) Untersuchungen über die *Nitroderivate des Naphtalins* (6) fortgesetzt. Das *Mononitronaphtalin* stellt man am besten nach dem von Piria (7) angegebenen Verfahren dar, wonach man 1 Th. Naphtalin mit 5 bis 6 Th. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·33 übergiefst und die Einwirkung 5 bis 6 Tage lang vor sich gehen läfst. Das Mononitronaphtalin ist in Schwefelkohlenstoff äufserst leicht löslich, und läfst es sich durch dieses Verhalten leicht von beigemengten höheren Nitroderivaten trennen, da diese sämmtlich in Schwefelkohlenstoff nur sehr wenig löslich sind. — Zur Darstellung von *Dinitronaphtalin* trägt man Naphtalin in gut gekühlte rauchende Salpetersäure so lange ein, als noch eine lebhafte Wirkung der Säure zu bemerken ist und hält dann das Gemisch 3 bis 4 Stunden lang im Sieden. Hierauf wird

(1) Dieser Bericht : Amine. — (2) Dieser Bericht : Chinone. — (3) Bezüglich der erwähnten Amidoverbindungen vgl. diesen Bericht : Amine. — (4) Ann. Chem. Pharm. **169**, 81 ; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 647. — (5) Jahresber. f. 1871, 486 ; f. 1872, 421. — (6) Jahresber. f. 1872, 417. — (7) Ann. Chem. Pharm. **78**, 32.

mit Wasser gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, getrocknet und nun anhaltend mit neuen Mengen Alkohol ausgekocht, bis der Rückstand constant bei 211° schmilzt. Derselbe ist dann fast reines α-Dinitronaphtalin, dem nur noch wenig der β-Verbindung beigemengt ist, welche man durch Umkrystallisiren aus Eisessig leicht entfernt. Die alkoholischen Auszüge filtrirt man durch ein Wasserbadfilter, wobei ein Theil des Gelösten sich auf dem Trichter ausscheidet, ein anderer beim Erkalten des Filtrates auskrystallisirt. Was auf dem Trichter sich ansammelt, enthält noch ziemlich viel α-Dinitronaphtalin; man kocht es in gleicher Weise mit kleineren Mengen Alkohol aus. Die aus dem filtrirten Alkohol sich ausscheidenden Krystallisationen bestehen wesentlich aus dem β-Körper. Die löslicheren Antheile des Dinitronaphtalins werden nun vereinigt und nach dem Trocknen mit kleinen Mengen Benzol kalt gewaschen, wodurch etwas δ-Trinitronaphtalin (s. u.) entfernt wird. Durch fractionirte Krystallisation aus Eisessig erhält man endlich reines β-Dinitronaphtalin. Auch Benzol kann zu diesem Zwecke mit Nutzen angewendet werden, doch ist ein häufigeres Umkrystallisiren erforderlich. In kaltem Benzol sind beide Dinitronaphtaline schwer löslich, sehr leicht aber in siedendem. Beim Kochen mit Benzol löst sich zunächst der β-Körper. Wendet man Chloroform zur Trennung an, so ist es zweckmäfsig, so viel von demselben zu nehmen, dafs Alles in der Siedehitze gelöst bleibt, und langsam krystallisiren zu lassen. Je langsamer die Ausscheidung erfolgt, desto gröfser sind die Krystalle und es gelingt dann leicht, durch Auslesen der grofsen Krystalle des β-Körpers von den Nadeln der α-Verbindung die Reindarstellung zu beschleunigen. Das *α-Dinitronaphtalin* ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, in Schwefelkohlenstoff und in kalter roher Salpetersäure ist es fast unlöslich. In kochender roher Salpetersäure löst es sich leichter und krystallisirt daraus beim langsamen Erkalten in glänzenden breiten Nadeln. Schmelzp. 211°. Das *β-Dinitronaphtalin* bildet grofse gelbe rhombische Tafeln, die bei 167° schmelzen. Es ist in Schwefelkoh-

lenstoff und Petroleumäther so gut wie unlöslich. Beide Dinitronaphtaline werden beim Kochen mit einem Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, nicht verändert. Auf β-Dinitronaphtalin wirkt alkoholisches Schwefelammonium oder Zinn und Salzsäure nur äufserst langsam ein (1). Während das β-Dinitronaphtalin sowohl beim Kochen mit Salpetersäure als auch bei Behandlung mit Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure β-Trinitronaphtalin liefert, entsteht aus α-Dinitronaphtalin beim Kochen mit Salpetersäure α-Trinitronaphtalin, aber bei Einwirkung von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure das γ-Trinitronaphtalin. — *Trinitronaphtaline* (2). Zur Darstellung von *β-Trinitronaphtalin* übergiefst man 1 Theil β-Dinitronaphtalin mit einem Gemisch von 5 Theilen rauchender Salpetersäure und 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure und erhält 5 Minuten lang in gelindem Sieden. Man läfst erkalten, fällt mit Schnee, behandelt den Niederschlag nach dem Trocknen mit Aether und krystallisirt aus roher Salpetersäure um. Man erhält so stark glänzende Krystalle, die bei 213° schmelzen. — Das in derselben Weise aus α-Dinitronaphtalin dargestellte und durch Umkrystallisiren aus roher Salpetersäure gereinigte *γ-Trinitronaphtalin* bildet stark glänzende hellgelbe Blättchen. In rauchender Salpetersäure ist es noch löslicher als in concentrirter und krystallisirt daraus in glänzenden vierseitigen Tafeln. Aus Alkohol erhält man nur dem Salmiak ähnliche Krystallbüschel feiner Nadeln. Auch aus Eisessig und Chloroform krystallisirt es, doch weniger gut als aus Salpetersäure. 1 Th. γ-Trinitronaphtalin bedarf bei 18·5° zur Lösung 95·06 Th. Benzol, 156·6 Th. Chloroform, 260·3 Th. Aether, 894·1 Th. Alkohol von 90 Proc., 4017 Th. Schwefelkohlenstoff, 20193 Th. Petroleumbenzin (Siedep. 100°). Es schmilzt bei 147°. — Es wurde schon

(1) Vgl. Jahresber. f. 1871, 486. — (2) In Ihrer Abhandlung geben Beilstein und Kuhlberg eine Beschreibung des von Aguiar (Jahresber. f. 1872, 419) eingeschlagenen Verfahrens zur Darstellung des *α-Trinitronaphtalins* (Schmelzp. 122°).

oben erwähnt, daſs bei der Darstellung der Dinitronaphtaline etwas Trinitronaphtalin gebildet wird, welches man durch Waschen der in Alkohol löslicheren Theile mit kaltem Benzol erhält. Dieses Trinitronaphtalin ist identisch mit der Nitronaphteleïse Laurent's (1); Beilstein und Kuhlberg bezeichnen es als *δ-Trinitronaphtalin*. Man erhält es durch Verdunsten der Benzollösung und Umkrystallisiren des Rückstandes aus roher Salpetersäure und aus Alkohol. Es konnte jedoch weder so, noch durch wiederholtes Ausziehen mit kaltem Benzol und Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhalten werden. Der Schmelzpunkt schwankte von 96·5 bis 103°. Unter dem Mikroskop zeigte sich, daſs den feinen glänzenden blaſsgelben Nadeln Flocken beigemengt waren. Die Krystalle waren unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther, schwer, aber doch vollständig löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol und äuſserst leicht löslich schon in kaltem Benzol, Chloroform und Eisessig. In roher Salpetersäure lösten sie sich namentlich beim Kochen in sehr groſser Menge. — *Tetranitronaphtaline* : Das *α-Tetranitronaphtalin* erhält man leicht, indem man 1 Theil *α*-Dinitronaphtalin mit einem Gemenge von 10 Theilen rauchender Salpetersäure und 10 Theilen rauchender Schwefelsäure einige Stunden lang kocht, dann mit Wasser fällt und aus Eisessig umkrystallisirt. Beim Erkalten der heiſsen alkoholischen Lösung scheidet es sich als Pulver aus. — Das *β*-Tetranitronaphtalin von Lautemann und de Aguiar (2) krystallisirt aus Alkohol in sehr langen, feinen, biegsamen, asbestähnlichen Nadeln. Schmelzp. 200°.

A. Behr und W. A. van Dorp (3) haben aus dem zwischen 250 und 300° siedenden Theil des Steinkohlentheeröls durch fractionirte Destillation das *Acenaphten* (4) abgeschieden. Ueberläſst man die am besten von 5° zu 5° aufgefangenen Destillate der Ruhe an einem kalten Orte, so krystallisirt aus den Fractionen von 265 bis 280° das Acenaphten in harten flachen

(1) Ann. Chem. Pharm. **41**, 98. — (2) Jahresber. f. 1865, 564. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 60. — (4) Jahresber. f. 1866, 545; f. 1867, 594; f. 1870, 514; f. 1872, 424.

Prismen aus, welche man von anhängendem Oel befreit und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Acenaphten bildet lange Nadeln, schmilzt bei 94 bis 96° und siedet bei 267 bis 269° (nicht corr.). Von einem Gemisch von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure wird es beim Erhitzen zu Naphtalsäure $C_{10}H_6(CO_2H)_2$ (1) oxydirt. Danach ist das Acenaphten als $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ | \\ CH_2\end{matrix}\right.$ zu betrachten und zwar werden die beiden CH_2-Gruppen eine benachbarte Stellung einnehmen, wie es die von Berthelot ausgeführten Synthesen des Acenaphtens wahrscheinlich machen.

Erhitzt man nach Ch. Froté (2) 4 Th. Naphtalin mit 5 Th. Benzylchlorid und Zinkstaub, so tritt unter Chlorwasserstoffentbindung eine lebhafte Reaction ein und es entsteht *Benzylnaphtalin* $C_{10}H_7 . C_7H_7$. Bei nachheriger Destillation des Productes geht zuerst etwas unverändertes Naphtalin und dann zwischen 320 und 350° das rohe Benzylnaphtalin als Oel über, das theilweise in der Kälte erstarrt. Nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es farblose, bei 64° schmelzende Nadeln, welche sich in Aether lösen. Bei Behandlung mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure liefert es Essigsäure. Mit Brom liefert es ein Substitutionsproduct $C_{17}H_{13}Br$.

J. Grabowski (3) hat das *Dinaphtyltrichloräthan* CCl_3-$CH(C_{10}H_7)_2$ dargestellt. Vermischt man Naphtalin, Chloral und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und kühlt darauf gut ab, so erstarrt das Gemenge bald zu einer festen Masse, die man mit warmem Wasser auswäscht. Man erhält so spröde weifsliche Klumpen, die unter Wasser schmelzen, in Alkohol sehr schwer, aber ziemlich leicht in Aether löslich sind. Versetzt man die ätherische Lösung mit Alkohol, so krystallisirt beim Stehen das Dinaphtyltrichloräthan in sechsseitigen kleinen

(1) Dieser Bericht : Säuren, aromatische. — (2) Compt. rend. **76**, 639. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 224.

dicken Tafeln aus. Beim Kochen desselben mit alkoholischer Kalilauge entsteht *Dinaphtyldichloräthylen* $CCl_2{=}C(C_{10}H_7)_2$, das sich aus heifsem Anilin in spitzen, zu Gruppen vereinigten Krystallen ausscheidet. Es ist sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton. Anilin ist das einzige Lösungsmittel, aus dem es gut krystallisirt.

G. Auerbach (1) hat eine Monographie über *Anthracen und seine Derivate* veröffentlicht.

K. Zaleski (2) beobachtete bei der Darstellung von Diphenylmethan (3) aus gleichen Theilen Benzylchlorid, Benzol und granulirtem Zink die Entstehung geringer Mengen von *Anthracen.*

E. Paternò und M. Fileti (4) haben in den im Vacuum zwischen 220 und 320° übergehenden Nebenproducten von der Darstellung des Benzylphenols (5) nicht unbedeutende Mengen von *Anthracen* aufgefunden. Letzteres entsteht auch neben Benzol und Phenol bei Destillation des Benzylphenols mit Phosphorsäureanhydrid :



$$2\,C_{13}H_{12}O = C_{14}H_{10} + C_6H_6 + C_6H_6O + H_2O.$$

W. A. van Dorp (6) hat Seine (7) Untersuchung über die *Synthese des Anthracens und Dimethylanthracens* ausführlicher veröffentlicht. Zur Vervollständigung des früher Mitgetheilten möge hier noch Folgendes angeführt werden. Löst man Dimethylanthracen in Schwefelkohlenstoff und läfst eine Lösung von Brom (2 Mol.) in Schwefelkohlenstoff zutröpfeln, so entsteht sogleich unter Bromwasserstoffbildung *Dibrom-*

(1) G. Auerbach : Das Anthracen und seine Derivate. Für Technik und Wissenschaft nach den bekannten Quellen zusammengestellt. Berlin. Verlag von Oswald Seehagen. 1873. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 810. — (3) Jahresber. f. 1871, 436. — (4) Gazz. chim. ital. 1873, 121 u. 251; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 757 u. 1201 (Corresp.). — (5) Jahresber. f. 1872, 405. — (6) Ann. Chem. Pharm. 169, 207. — (7) Jahresber. f. 1872, 425 u. 426. In der dort S. 426, Zeile 4 von oben angeführten Formel fehlt der Bindestrich zwischen den beiden mittleren Kohlenstoffatomen.

dimethylanthracen $C_{16}H_{12}Br_2$, das man durch Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Eisessig in gelben, bei 154° schmelzenden Nadeln erhält. Es löst sich leicht in Benzol, Toluol, Aether und absolutem Alkohol. Wird das Dibromdimethylanthracen in Dampfform über glühenden Kalk geleitet, so entstehen ziemlich beträchtliche Mengen von Dimethylanthracen.

Leitet man nach Th. Bolas (1) zu einer Mischung von 1 Th. Anthracen und 3 Th. Antimonpulver Chlor, erhitzt nach der Ueberführung des Antimons in Pentachlorid die Mischung unter fortwährendem Einleiten von Chlor zum Kochen und unterbricht die Operation, bei der sich erst lange nach der eigentlichen Reaction Chlorwasserstoff in kleiner Menge entwickelt, nach einigen Tagen, so erhält man eine gröfstentheils verkohlte Masse, die nach Entfernung des Antimons durch Salzsäure beim Erhitzen ein krystallinisches Sublimat liefert. Dieses löst sich theilweise in heifsem Benzol und beim Erkalten scheidet sich in geringer Menge eine Verbindung in krystallinischen Krusten aus. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Benzol schmolz dieselbe bei 252°. Der in Benzol unlösliche Theil des Sublimates löste sich fast nicht in heifsem Eisessig und sublimirte beim Erhitzen in gelben Nadeln, die noch nicht bei 330° schmolzen, und in Alkohol, Ligroïn und Kohlenstofftetrachlorid fast unlöslich waren. Ihr Chlorgehalt entsprach annähernd der Formel $C_{14}H_4Cl_6$. Bolas vermuthet in Hinsicht auf den hohen Schmelzpunkt und die geringe Ausbeute, dafs dieser Körper von einem anderen, dem angewandten Anthracen beigemengten Kohlenwasserstoff abstamme. — Wird Anthracen mit überschüssigem Jod geschmolzen, so entwickelt sich Jodwasserstoff und es entsteht eine verkohlte Masse, die nach Behandlung mit Soda an heifse Essigsäure oder heifses Benzol nur wenig einer darin löslichen Materie abgiebt. Während sich beim Kochen einer Lösung von Jod in Phenol Jodwasserstoff nicht

(1) Chem. News **28**, 167.

entwickelt, tritt auf Zusatz von Anthracen sogleich Jodwasserstoff auf.

Nach T. L. Phipson (1) entsteht bei allmählichem Eintragen von gepulvertem Anthracen in gut abgekühlte gewöhnliche concentrirte Salpetersäure eine gelbbraune klebrige Masse. Phipson giebt an, dafs sich daraus eine gewisse Menge von *Mononitroanthracen* $C_{14}H_9 . NO_2$ gewinnen lasse, das aus Alkohol in kleinen gelben Nadeln krystallisire.

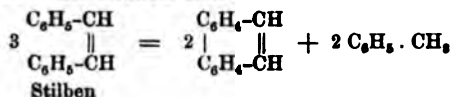
E. Schmidt (2) theilte eine weitere Untersuchung mit über den früher von Ihm (3) als ein *Isomeres des Anthracens* beschriebenen Kohlenwasserstoff. Da Schmidt (4) denselben später (1874) als *Chrysen* erkannt und eingehender untersucht hat, so begnügen wir uns mit diesem Hinweis.

R. Fittig und E. Ostermayer (5) sowie C. Gräbe (6) haben Ihre (7) Untersuchungen über *Phenanthren* ausführlicher veröffentlicht und auch M. Hayduck (8) theilte eine von Ihm im Sommer 1872 begonnene Untersuchung über Phenanthren mit. Das von Fittig und Ostermayer zur Gewinnung des Phenanthrens benutzte Material war ein zwischen 300 und 400° siedendes Theeröl. Es wurde in kleineren Portionen fractionirt destillirt. Dabei wurde zuerst mit Thermometer bis über 300° abdestillirt, dann nach Entfernung des Thermometers das Uebergehende in mehreren Portionen gesondert aufgefangen. Beim Abkühlen auf 0° schieden fast sämmtliche über 300° siedende Fractionen, vorzugsweise aber die mittleren, Krystalle ab. Das stark abgeprefste Rohphenanthren wurde zur Entfernung des in Alkohol schwerer löslichen Anthracens wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Das von Gräbe zur Gewinnung des Phenanthrens verwandte Product war nach einem von Glaser

(1) Compt. rend. **76**, 574. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 494. — (3) Jahresber. f. 1872, 427. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 200; ausführl. J. pr. Chem. [2] **9**, 241. — (5) Ann. Chem. Pharm. **166**, 361; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 167. — (6) Ann. Chem. Pharm. **167**, 131; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 125. — (7) Jahresber. f. 1872, 428. — (8) Ann. Chem. Pharm. **167**, 177; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 532.

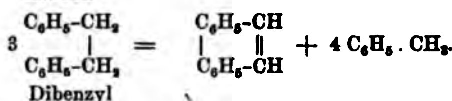
aufgefundenen Verfahren aus Rohanthracen erhalten. Es bildete eine stark gelbbraun gefärbte krystallinische Masse, die etwas unter 100° schmolz und gröſstentheils zwischen 315 und 360° überging. Durch Destillation und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol lieſs sich daraus das Phenanthren abscheiden. Besser noch gelang die Reinigung des Phenanthrens durch Auflösen des Rohmaterials mit etwa $1^1/_3$ Gewichtstheil Pikrinsäure in siedendem Theröl vom Siedep. 100 bis 140°, Auswaschen der beim Erkalten sich abscheidenden Pikrinsäureverbindung und Zerlegen derselben durch Ammoniak oder Aetznatron. Es ist zweckmäſsig, dieselbe erst gut zu trocknen und dann zu zerreiben, ehe man die Base hinzugiebt, da sonst leicht ein Theil der Zerlegung entgeht. Der sorgfältig ausgewaschene Kohlenwasserstoff wurde entweder destillirt oder aus Alkohol umkrystallisirt. Es haftet ihm fast immer noch etwas Pikrinsäure an. — Hayduck verwandte zur Darstellung des Phenanthrens ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, das ein schmutzig-grünes Pulver bildete, dem noch viel Theer anhing. Letzterer wurde durch wiederholtes Ausziehen mit kaltem Weingeist und Auspressen des Rückstandes entfernt, und, da zugleich mit dem Theer ziemlich viel der festen Kohlenwasserstoffe sich löste, der beim Abdestilliren des Weingeistes bleibende Rückstand aus mit Lehm beschlagenen Retorten destillirt und das zuletzt Uebergehende, im Halse und in der Vorlage erstarrende Product derselben Behandlung wie die festen Kohlenwasserstoffe unterworfen. Die mit kaltem Weingeist ausgezogenen und abgepreſsten Kohlenwasserstoffe wurden so oft mit 85 proc. Weingeist ausgekocht, als dieser noch erhebliche Mengen davon aufnahm. Das dabei Zurückbleibende war Anthracen und wenig Chrysen. In dem heiſsen Weingeist löste sich jedoch viel Anthracen, dessen Löslichkeit durch Gegenwart anderer Kohlenwasserstoffe bedeutend erhöht wird und muſste daher das aus dem heiſsen Weingeist beim Erkalten sich Ausscheidende wiederholt mit Alkohol behandelt werden. Das Phenanthren blieb zum gröſsten Theil im kalten Weingeist aufgelöst und wurde durch Abdestilliren desselben gewonnen. Besaſs es einen

weit über 100° liegenden Schmelzpunkt, so erwies es sich vortheilhaft, nochmals das Umkrystallisiren aus Weingeist damit vorzunehmen, im entgegengesetzten Falle wurde es durch Ueberführen in die Pikrinsäureverbindung gereinigt. Die Lösung des Phenanthrens in heifsem Weingeist wurde dann mit einer solchen von Pikrinsäure versetzt und die beim Erkalten sich abscheidende Pikrinsäureverbindung nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist mit Ammoniak zersetzt. Zur Entfernung der jetzt noch vorhandenen Verunreinigungen wurde die mit chroms. Kalium versetzte Lösung in Eisessig einen Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt, worauf noch einmal nach dem Auswaschen mit Wasser aus Weingeist umkrystallisirt wurde. — Um die Gegenwart des Phenanthrens in einem Kohlenwasserstoff nachzuweisen, unterwirft man, nach Gräbe, am besten den zwischen 310 und 350° übergehenden Theil der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig, behandelt das erhaltene Oxydationsproduct erst mit Sodalösung zur Entfernung von Säuren, erwärmt den Rückstand mit einer Lösung von saurem schwefligs. Natrium, filtrirt und fällt aus dem Filtrat mit Salzsäure oder Schwefelsäure das gelöste Phenanthrenchinon wieder aus, das an seinen Eigenschaften leicht zu erkennen ist. — Synthetisch erhielt Gräbe das Phenanthren beim Durchleiten der Dämpfe von Stilben (1) und von Dibenzyl (2) durch ein glühendes Rohr. In beiden Fällen entstand hierbei Toluol :



$$3\ \begin{matrix} C_6H_5\text{-}CH \\ \| \\ C_6H_5\text{-}CH \end{matrix} = 2\ \begin{matrix} C_6H_4\text{-}CH \\ |\quad \| \\ C_6H_4\text{-}CH \end{matrix} + 2\,C_6H_5\,.\,CH_3$$

Stilben



$$3\ \begin{matrix} C_6H_5\text{-}CH_2 \\ | \\ C_6H_5\text{-}CH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4\text{-}CH \\ |\quad \| \\ C_6H_4\text{-}CH \end{matrix} + 4\,C_6H_5\,.\,CH_3.$$

Dibenzyl

Die Identität des auf diese Weise erhaltenen Phenanthrens mit dem aus dem Theer dargestellten wurde durch ein vergleichendes Studium der Derivate nachgewiesen.

(1) Das *Stilben* siedet nach Gräbe bei 306 bis 307° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). — (2) Dieses liefert nach Dreher und Otto (Jahresber. f. 1871, 560) unter dem Einflufs der Hitze Stilben und Toluol.

Nach Fittig und Ostermayer krystallisirt das Phenanthren aus verdünnten alkoholischen Lösungen in Blättchen, die in reinem Zustande glänzend und völlig farblos sind, denen aber sehr hartnäckig eine schwache Gelbfärbung anhaftet. Es schmilzt nach Fittig und Ostermayer bei 99 bis 100°, nach Gräbe bei 100° (Quecksilberfaden ganz im Bad), nach Hayduck bei 96°. 1 Th. Phenanthren bedarf bei 13 bis 14° von 95proc. Alkohol 48 bis 50 Th. zur Lösung (Gr.). In heifsem Alkohol ist es leichter löslich. Von Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig wird es leicht gelöst. Es sublimirt schon bei 100° in dünnen glänzenden Krystallen. Wird die Lösung des Phenanthrens in Benzol dem Sonnenlichte ausgesetzt, so zeigt sich keine der Paranthracenbildung analoge Reaction. — Die *Pikrinsäureverbindung* $C_{14}H_{10}$, $C_6H_2(NO_2)_3 . OH$ besitzt in reinem Zustande eine goldgelbe Farbe, ist aber mehr oder weniger roth gefärbt, wenn das zur Darstellung derselben verwandte Phenanthren nicht rein war. Sie krystallisirt aus Alkohol, in Nadeln, aus Benzol in langen Säulen, löst sich bei 15° in 36 bis 38 Th. Alkohol von 95 Proc., viel weniger in Alkohol der freie Pikrinsäure enthält, leicht in heifsem Alkohol, in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Sie schmilzt nach Fittig und Ostermayer sowie nach Hayduck bei 143°, nach Gräbe bei 145° (corr.). Sie kann mit einem grofsen Ueberschufs von Alkohol gekocht werden, ohne sich zu zersetzen. Wasser zerlegt sie langsam. Alkalien spalten sie rasch in beide Bestandtheile. — Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Phenanthren mit Natriumamalgam bleibt ersteres nach Gräbe und nach Hayduck unverändert, aber bei 6 bis 8stündigem Erhitzen von 6 g Phenanthren, 7 g Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und $1^1/_2$ g amorphem Phosphor auf 210 bis 240° erhielt Gräbe *Phenanthrentetrahydrür* $C_{14}H_{14}$. Nach Behandlung mit Natrium und Rectification siedet dasselbe bei 300 bis 310° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Es ist flüssig, löst sich leicht in heifsem, wenig in kaltem Alkohol und sehr reichlich in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Es besitzt einen eigenthümlichen aber schwachen Geruch. Bei Behandlung der

Lösung in Eisessig mit Chromsäure entsteht Phenanthrenchinon. Als die Reduction des Phenanthrens bei einer über 240° liegenden Temperatur und mit einer gröſseren Menge Phosphor versucht wurde, entstanden an Wasserstoff noch reichere Verbindungen. Durch Destillation wurde als Hauptproduct ein unter 300° siedender flüssiger Kohlenwasserstoff erhalten, welcher der Formel $C_{14}H_{18}$ entsprechend zusammengesetzt war. — Das schon von Fittig und Ostermayer (1) beschriebene *Phenanthrendibromür* $C_{14}H_{10}Br_2$ erhielt Hayduck durch Lösen der berechneten Mengen von Phenanthren und Brom in Schwefelkohlenstoff und langsames Vermischen der mit Eis gekühlten Lösungen, wobei es sich nach einigen Stunden in wohlausgebildeten vierseitigen flachen Prismen absetzt, die nach dem Abwaschen mit etwas kaltem Schwefelkohlenstoff und Abpressen zwischen Papier fast weiſs sind. Es zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bräunung und Entwicklung von Bromwasserstoff. Silberlösung bewirkt in der kalten weingeistigen Lösung einen Niederschlag von Bromsilber. Beim Erwärmen mit Weingeist tritt sogleich Zersetzung ein. Das Phenanthrendibromür schmilzt bei 98° unter starkem Aufschäumen, giebt dabei 1 Mol. Bromwasserstoff ab und verwandelt sich in *Monobromphenanthren* $C_{14}H_9Br$. Dieselbe Zersetzung tritt ein, wenn man das Bromür mit Wasser erhitzt. Zur Darstellung des Monobromphenanthrens erwärmt man Phenanthrendibromür auf dem Wasserbade, bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht. Aus der heiſsen concentrirten alkoholischen Lösung scheidet es sich als ein gelbliches, bald krystallinisch erstarrendes Oel ab, aus verdünnteren Lösungen in dünnen weiſsen Prismen, die bei 63° schmelzen und in Eisessig und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind. Die weingeistige Lösung besitzt schwache Fluorescenz. Das Bromphenanthren läſst sich unzersetzt sublimiren, giebt bei mehrstündigem Kochen mit weingeistigem Kali kein Brom ab, zersetzt sich aber beim Erwärmen mit Natriumamalgam in alkoholischer

(1) Jahresber. f. 1872, 430.

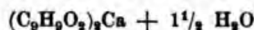
Lösung in Bromnatrium und Phenanthren. — In dem Schwefelkohlenstoff, aus welchem das Phenanthrendibromür bei der oben beschriebenen Darstellungsweise auskrystallisirt ist, sind noch Bromverbindungen enthalten, die beim Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs als weiche braungefärbte Masse zurückbleiben. Durch kalten Aether wird diese zerlegt in eine sich leicht lösende ölförmige Verbindung und ein ungelöst bleibendes gelblich-weifses Pulver. Die ölförmige Verbindung behielt nach verschiedenen Reinigungsversuchen die dunkle Färbung. Ihr Bromgehalt entsprach dem des Monobromphenanthrens (gef. 31·5 Proc. Br). Weingeistiges Kali verändert sie beim Kochen nicht und auch Natriumamalgam scheint auf die weingeistige Lösung nicht einzuwirken. Brom zersetzt sie unter Entwickelung von Bromwasserstoff, aber das neue Product ist wieder ein nicht zum Krystallisiren zu bringendes Harz. Das in Aether ungelöst bleibende gelblichweifse Pulver tritt nur in geringer Menge auf. Es löst sich schwierig in heifsem Alkohol und scheidet sich aus der Lösung in Eisessig wieder in Form eines gelblichweifsen, nicht deutlich krystallinischen Pulvers ab, das bei 202⁰ schmilzt. Der Brombestimmung nach ist es ein *Dibromphenanthren* $C_{14}H_8Br_2$ (gef. 47·4 Proc. Br). Ein von dieser Verbindung verschiedenes Dibromphenanthren entsteht auf Zusatz von Brom zu der Lösung des Monobromphenanthrens in Schwefelkohlenstoff. Schon bei gewöhnlicher Temperatur vollendet sich die Reaction unter Bromwasserstoffentwickelung. Destillirt man nach einigen Stunden den Schwefelkohlenstoff ab und löst den Rückstand in warmem Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten weifse warzenförmig gruppirte Nadeln aus, welche bei ca. 110⁰ schmelzen und schon vor dieser Temperatur allmählich erweichen. Dieses Product, welches der Brombestimmung nach noch etwas Monobromphenanthren enthielt, wurde nochmals in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Brom mehrere Stunden lang am Rückflufskühler erwärmt. Das beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibende *Tribromphenanthren* $C_{14}H_7Br_3$ krystallisirte aus heifsem Eisessig in sehr feinen weifsen seideglänzenden Nadeln, die bei 126⁰ schmolzen. Wird das

Tribromphenanthren in zugeschmolzenen Röhren mit Brom auf 140° erhitzt, so tritt noch weitere Substitution ein. Die entstehenden Producte sind fast unlöslich in kaltem Weingeist und Eisessig, wenig löslich in Benzol, leichter löslich in heifsem Xylol, aus welchem sie sich als weifse langfaserige, bei 290° noch nicht schmelzende Krystallmasse abscheiden. — Trägt man Phenanthren allmählich in Salpetersäure vom spec. Gew. 1·5 ein und verhindert die Erwärmung durch Abkühlen, so entsteht nach Gräbe hauptsächlich *Mononitrophenanthren* $C_{14}H_9 . NO_2$. So lange ein grofser Ueberschufs von Salpetersäure vorhanden ist, löst sich das Phenanthren mit rother Farbe vollständig auf; fügt man mehr Phenanthren hinzu, so scheidet sich eine klebrige Masse aus. Auf Wasserzusatz fällt die Nitroverbindung als gelber krystallinischer Körper aus und auch das vorher ungelöst Gebliebene nimmt dieselbe Beschaffenheit an. Aus Alkohol oder Eisessig scheidet sie sich meist anfangs ölförmig aus und wird erst nach und nach fest. Sie löst sich in diesen Lösungsmitteln in der Wärme wenig mehr als in der Kälte. Als gelben krystallinischen Körper erhält man die Nitroverbindung am Leichtesten auf Wasserzusatz zu einer Lösung in Eisessig. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 70 und 80°. Hat man bei der Darstellung dieses Körpers nicht hinreichend gekühlt, so entsteht gleichzeitig *Dinitrophenanthren* $C_{14}H_8(NO_2)_2$. Man erhält letzteres durch längere Einwirkung von Salpetersäure auf Phenanthren bei 100°. Es krystallisirt aus Eisessig und schmilzt bei 150 bis 160°.

L. Rügheimer (1) hat aus käuflichem Zimmtalkohol durch fractionirte Destillation den *normalen Phenylpropylalkohol* C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-OH abgeschieden (2). In dem von Rügheimer untersuchten rohen Zimmtalkohol bildete der Phenylpropylalkohol weitaus den Hauptbestandtheil. Neben etwas Allylbenzol (3) erhielt Rügheimer den Phenylpropylalkohol

(1) Ann. Chem. **172**, 122; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 214. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 628; f. 1872, 383. — (3) Dieser Bericht S. 359.

auch durch Behandlung der im Wasserbade am Rückflufskühler erwärmten wässerigen Lösung von Zimmtalkohol mit Natriumamalgam, Ausschütteln mit Aether und Fractioniren des Productes. Der Phenylpropylalkohol bildet ein dickflüssiges, vollkommen farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum von 1·008 spec. Gew. bei 18°. In Wasser ist er etwas löslich, mit Alkohol, Aether und Eisessig fast in jedem Verhältnifs mischbar. Er siedet constant bei 235° (nicht corr.) und erstarrt nicht bei — 18°. Bei der Oxydation mit etwas weniger als der berechneten Menge Chromsäure liefert der in etwas Eisessig gelöste Phenylpropylalkohol die *Phenylpropionsäure* (Hydrozimmtsäure) vom Schmelzp. 47·5°. Das *Calciumsalz*



$$(C_9H_9O_2)_2Ca + 1^1/_2\ H_2O$$

derselben krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln. — Der *Essigsäure-Phenylpropyläther* $C_9H_{11}O \cdot C_2H_3O$ bildet sich unter ziemlich heftiger Reaction beim Vermischen des Alkohols mit Acetylchlorid. Er ist eine bei 244 bis 245° siedende, schwach gelb gefärbte, fast geruchlose Flüssigkeit, die viel dünnflüssiger als der Alkohol ist, bei — 18° nicht erstarrt und in Wasser nicht löslich ist. Der durch Erwärmen von Phenylpropylalkohol mit Benzoylchlorid dargestellte *Benzoësäure-Phenylpropyläther* war eine dicke, bräunlich gefärbte Flüssigkeit.

C. Pauly (1) hat *Chlorbenzylsulfid* $(C_6H_4Cl\text{-}CH_2)_2S$ durch Eintragen von Chlorbenzylchlorid oder Chlorbenzylbromid in eine alkoholische Lösung von Schwefelkalium dargestellt. Die Reaction ist heftig. Nach dem Abdestilliren des meisten Alkohols wurde das Sulfid mit Wasser gefällt. Es ist ein dickes braunes Oel, das bei mehrtägigem Stehen in niederer Temperatur nicht krystallisirt und einen unangenehmen, aber nicht sehr starken Geruch besitzt. Wird das Chlorbenzylsulfid erhitzt, so spaltet es sich wesentlich in Chlorwasserstoff, Chlortoluol und eine Schwefel enthaltende Verbindung, welcher

(1) Ann. Chem. Pharm. **167**, 187; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 534.

der Analyse nach die Formel $C_{14}H_8S_2$ oder $C_{28}H_{18}S_4$ zukommt. Diese Zersetzung beginnt bei etwa 185° und ist erst nach wiederholter Destillation des Productes vollständig. Zur Darstellung der Verbindung $C_{14}H_8S_2$ wird der feste Theil des Destillates abgeprefst, dann in grofsen Mengen Alkohol von 94 Proc. in der Siedehitze gelöst und die beim Erkalten sich ausscheidende voluminöse gelb gefärbte Masse so oft aus Weingeist umkrystallisirt, bis sie vollkommen weifs ist (1). Diese Verbindung ist ein sehr leichtes, undeutlich krystallinisches Pulver und wird bei Sublimation sehr geringer Mengen bei möglichst niedriger Temperatur und zuweilen auch bei freiwilliger Verdunstung einer Lösung in Aether-Alkohol in glänzenden Blättchen erhalten; in der Regel scheidet sie sich aber aus diesem Lösungsmittel in blumenkohlartigen Massen ab. Sie schmilzt bei 208°, ist nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heifsem Weingeist und Eisessig, und sehr leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich. — Die *Pikrinsäureverbindung* $C_{14}H_8S_2$, 2 $C_6H_3(NO_2)_3O$ entsteht auf Zusatz von Pikrinsäure zu der Lösung von $C_{14}H_8S_2$ in heifsem Benzol. Sie hinterbleibt beim Verdunsten des Benzols in Blättchen und krystallisirt aus heifsem Benzol in zusammenhängenden, 1 bis 2 Linien grofsen gelbrothen Nadeln, welche bei 146° schmelzen. Durch Wasser oder Weingeist wird diese Verbindung leicht zersetzt und auch beim Umkrystallisiren aus Benzol scheidet sich erst etwas Pikrinsäure ab. — Brom wirkt auf die in siedendem Aether, Schwefelkohlenstoff oder Eisessig gelöste Verbindung $C_{14}H_8S_2$ nicht ein, aber bei dreistündigem Erhitzen von $C_{14}H_8S_2$ mit 2 Mol. Brom und etwas Wasser auf 180° entsteht die *Bromverbindung* $C_{14}H_6Br_2S_2$, welche weifse Krystallkrusten bildet. Sie ist sehr schwer in kochendem Weingeist, Aether und Benzol, leicht in siedendem Benzol löslich und schmilzt noch nicht bei 250°. Sie zersetzt sich nicht bei 24stündigem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge und wird beim Schmelzen

(1) Der so erhaltene Körper enthielt noch gegen 1 Proc. Chlor.

mit Aetzkali in ein nicht krystallisirbares Harz verwandelt. — Wird die Verbindung $C_{14}H_8S_2$ mit Zinn und Salzsäure behandelt, so wird kein Schwefel abgespalten, aber beim Erhitzen mit Zinnstaub entstand ein bei 195° schmelzender Körper, dessen Analyse zu der Formel $C_{28}H_{16}S_3$ führte. Die Verbindung $C_{14}H_8S_2$ wird bei Digestion der weingeistigen Lösung mit Natriumamalgam und beim Erhitzen der Lösung in Xylol mit Natrium auf 250° nicht verändert. Wird sie aber in trockenem Zustande mit Natrium erhitzt, so tritt plötzlich eine mit Feuererscheinung verbundene Reaction ein und es läfst sich aus dem mit Wasser behandelten kohligen Product durch Alkohol eine Verbindung $C_{14}H_8S$ ausziehen, die daraus in kleinen bei 180° schmelzenden Blättchen krystallisirt und in Alkohol leicht löslich ist. Wird die in Benzol gelöste Verbindung $C_{14}H_8S_2$ mit einer grofsen Menge Natriumamalgam gelinde erwärmt und durch Zutröpfeln von Salzsäure die Flüssigkeit stets sauer erhalten, so bildet sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung eine aus Benzol in kleinen flachen Nadeln krystallisirende, bei 143 bis 144° schmelzende Verbindung $C_{14}H_{10}S$, die in Weingeist, Aether und Benzol leicht löslich ist. Sie ist vielleicht identisch mit *Tolallylsulfür* (1). Durch Chromsäure wird die in Eisessig gelöste Verbindung $C_{14}H_8S_2$ unter stürmischer Kohlensäureentwicklung vollständig verbrannt. — Wird das bei Einwirkung von Salzsäure und chlors. Kalium auf $C_{14}H_8S_2$ entstehende Product mit Aether behandelt, so nimmt dieser ein braunes weiches Harz auf und hinterläfst die Verbindung $C_{14}H_5Cl_3S_2$, welche nach häufigem Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol mikroskopische, rothe, zu Flocken vereinigte Nädelchen bildet. — Salpetersäure wirkt heftig auf $C_{14}H_8S_2$ ein. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure oder bei gelindem Erwärmen mit concentrirter Säure entsteht unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure eine Nitroverbindung $C_{14}H_6(NO_2)_2S$, die mit Wasser gefällt und aus siedendem Xylol umkrystallisirt

(1) Jahresber. f. 1865, 547; f. 1866, 604; f. 1869, 499.

wird. Sie bildet ein gelbes körniges krystallinisches Pulver, löst sich kaum in heifsem Alkohol und Aether und schmilzt noch nicht bei 260°.

E. Grimaux (1) hat durch Erhitzen des bei Vereinigung von Styron mit Brom entstehenden Styronbromids $C_9H_9Br_2 . OH$ mit Wasser das *Phenylglycerin (Phenoglycerin, Stycerin)* C_6H_5-CH(OH)-CH(OH)-CH_2(OH) erhalten. Zur Darstellung des *Styronbromids (Phenylglycerindibromhydrin, Stycerindibromhydrin)* C_6H_5-CHBr-CHBr-CH_2(OH) versetzt man eine Lösung von Styron in Chloroform unter Vermeidung von Temperaturerhöhung tropfenweise mit der nöthigen Menge von in Chloroform gelöstem Brom (2). Beim Verdunsten der Lösung scheidet es sich als harte krystallinische Masse aus. Das durch Auspressen und langsame Krystallisation aus Aether gereinigte Bromid bildet weifse breite glänzende Blättchen oder Gruppen feiner Nadeln, die bei 74° schmelzen. Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das durch gelindes Erwärmen des Dibromhydrins mit Acetylchlorid, Eindampfen im Wasserbade und Umkrystallisiren des Productes aus Aether dargestellte *Phenylglycerinacetodibromhydrin (Acetodibromhydrinstycerin)* C_6H_5-CHBr-CHBr-CH($C_2H_3O_2$) bildet schiefe Prismen, welche angenehm nach Blumen riechen, sich in Alkohol und Aether lösen und bei 85 bis 86° schmelzen. Bei 24stündigem Erhitzen desselben mit essigs. Silber und Eisessig auf 100° entsteht unter Bildung von Bromsilber ein amorpher, in Aether löslicher Körper, der das Triacetin zu sein scheint. — Das *Phenylglycerintribromhydrin (Tribromhydrinstycerin)* C_6H_5-CHBr-CHBr-CH_2Br entsteht bei wiederholtem Destilliren des Dibromhydrins mit concentrirter Bromwasserstoffsäure und geht dabei in die Vorlage über. Es bildet sich ferner auf Zusatz von Brom zu der Lösung des Bromwasserstoffstyronäthers C_9H_9Br (3) in Chloroform. Es krystallisirt aus Chloroform in

(1) Bull. soc. chim. [2] **20**, 118; Compt. rend. **76**, 1598; J. pr. Chem. [2] **8**, 126. — (2) Versetzt man Styron direct mit Brom ohne abzukühlen, so entsteht neben dem Dibromhydrin viel Tribromhydrin $C_9H_9Br_3$. — (3) Man

kleinen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 124°, ist in Alkohol und Aether wenig, in Chloroform leichter löslich. — Das Styracin wird beim Kochen mit Salzsäure schwierig zersetzt und liefert dabei eine kleine Menge von *Salzsäurestyronäther* C_9H_9Cl, welcher eine ölige Flüssigkeit bildet. Letzterer liefert mit Brom das *Phenylglycerinchlordibromhydrin (Chlordibromhydrinstycerin)* C_6H_5-CHBr-CHBr-CH_2Cl, das aus Aether in durchscheinenden Blättchen krystallisirt, ziemlich leicht in Chloroform, wenig in kaltem Aether löslich ist und bei 96·5° schmilzt. — Wird das Dibromhydrin 12 Stunden lang mit dem 30fachen Gewicht Wasser auf 150 bis 160° erhitzt, so entsteht neben einem in Wasser unlöslichen Körper Bromwasserstoff und *Phenylglycerin (Stycerin)* C_6H_5-CH(OH)-CH(OH)-CH_2(OH). Das Dibromhydrin wird auch bei 24stündigem Kochen mit Wasser vollständig verseift und entstehen dabei geringere Mengen fester Producte. Um die Bildung der Letzteren zu vermeiden, läfst man die Zersetzung in Gegenwart von essigs. Silber vor sich gehen, filtrirt, behandelt mit Schwefelwasserstoff, concentrirt die Flüssigkeit und verdampft zuletzt im Vacuum. Das Phenylglycerin ist eine gummiartige hellgelbe Masse, die einen bitteren Geschmack besitzt. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast nicht in Aether. An der Luft scheint es sich nicht zu verändern, aber seine Lösung färbt sich beim Verdampfen bräunlich. Es läfst sich nicht destilliren. Wird es mit Ameisensäure destillirt, so entsteht Kohlensäure, Wasser und ein bei circa 300° siedendes dickes Oel (Diphenyldiallyl ?).

J. Guareschi (1) hat das Verhalten einiger *Phenole gegen Amide* untersucht. — Bei 28stündigem Kochen von 24 g *Benzamid und* 18 g *Phenol* entsteht unter Entwicklung von Ammoniak neben etwas Benzonitril und Benzoësäure der *Benzoësäurephenoläther* C_6H_5-O-C_7H_5O :

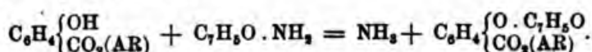


$$C_6H_5\text{-OH} + C_7H_5O\text{-NH}_2 = C_6H_5\text{-O-}C_7H_5O + NH_3.$$

erhält denselben neben Zimmtsäure bei mehrstündigem Kochen von Styracin mit Bromwasserstoffsäure. — (1) Gazz. chim. ital. 1873, 398 u. 1874, 22; Ann. Chem. Pharm. **171**, 140.

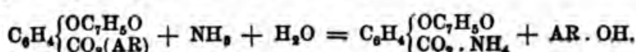
Letzterer schmilzt bei 68 bis 69°, siedet bei Normaldruck unverändert bei 314° (corr.) und krystallisirt aus Aetheralkohol bei langsamer Verdunstung in bis 2 cm langen Prismen. — In analoger Weise bildet sich beim Kochen von *Phenol und Acetamid* unter Entwicklung von Ammoniak *Essigsäurephenoläther* C_6H_5-O-C_2H_3O. — Ebenso entsteht beim Kochen von *Benzamid mit Kresol* (Siedep. 197 bis 200°) *Benzoësäurekresoläther*, der aus Aetheralkohol in farblosen, bei 70° schmelzenden Tafeln krystallisirt. — *Benzamid und Salicylsäuremethyläther* $C_6H_4(CO_2CH_3)OH$ reagiren beim Erhitzen unter Entwicklung von Ammoniak und kohlens. Ammoniak in etwas complicirterer Weise. Das durch 24 bis 30stündiges Erhitzen erhaltene Product wurde zur Entfernung von unverändertem Benzamid mit warmem Wasser behandelt. Durch verdünnte Kalilauge wurde dann Salicylsäure und deren Methyläther gelöst und schliefslich wieder mit Wasser gewaschen. Beim Erwärmen der so erhaltenen braunen Flüssigkeit mit Alkohol ging Benzonitril und Benzoësäurephenoläther in Lösung, während eine gelbe krystallinische Verbindung hinterblieb. Letztere besitzt die Zusammensetzung $C_{28}H_{22}N_4O$ und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform kleine gelbe glänzende Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Aether selbst in der Wärme nur äufserst wenig löslich sind, aber von heifsem Chloroform in reichlicher Menge aufgenommen werden. Diese Verbindung schmilzt bei 254 bis 256° (corr.), ist unlöslich in kochender wässeriger Kalilauge, löslich dagegen in weingeistiger. Sie ist unlöslich in concentrirter Salzsäure, löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe und wird durch Wasser aus dieser Lösung wieder unverändert abgeschieden. Wird die Lösung in Schwefelsäure erwärmt, so färbt sie sich gelb und Wasser fällt daraus nichts mehr. Beim Schmelzen mit Kali entwickelt sich Ammoniak und entsteht Benzoësäure und Salicylsäure. — Beim Erhitzen von *Benzamid und Salicylsäureäthyläther* entsteht Ammoniak, kohlens. Ammoniak, Aethylalkohol, Benzonitril, Benzoësäurephenoläther und die oben beschriebene Verbindung

$C_{28}H_{22}N_4O$ (1). Wahrscheinlich wirkt das Benzamid zuerst auf das Phenolhydroxyl der Salicylsäureäther ein und bildet einen Benzoylsalicylsäureäther :



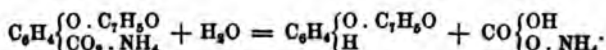
$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2(AR)\end{cases} + C_7H_5O.NH_2 = NH_3 + C_6H_4\begin{cases}O.C_7H_5O\\CO_2(AR)\end{cases}.$$

Letzterer verwandelt sich unter dem Einflufs des Ammoniaks und des von der Benzonitrilbildung herrührenden Wassers in benzoylsalicyls. Ammonium und Alkohol :



$$C_6H_4\begin{cases}OC_7H_5O\\CO_2(AR)\end{cases} + NH_3 + H_2O = C_6H_4\begin{cases}OC_7H_5O\\CO_2.NH_4\end{cases} + AR.OH.$$

Die Ammoniumverbindung spaltet sich dann unter dem weiteren Einflufs des Wassers in Benzoësäurephenoläther und kohlens. Ammonium :



$$C_6H_4\begin{cases}O.C_7H_5O\\CO_2.NH_4\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}O.C_7H_5O\\H\end{cases} + CO\begin{cases}OH\\O.NH_4\end{cases}.$$

Nach A. Adrieenz (2) siedet *Phenol* bei 183·3 bis 184·1°. Es schmilzt bei 37·8° und erstarrt bei 34·3°. Spec. Gew. bei 40° = 1·05433, bei 50° = 1·04663, bei 60° = 1·03804, bei 70° = 1·02890, bei 80° = 1·01950, bei 90° = 1·01015, bei 100° = 1·00116.

Fr. Roderburg (3) hat durch Schmelzen von Thiophenol mit Aetzkali *Phenol* erhalten.

Nach Maikopar (4) entsteht bei *Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Phenol* neben anderen Producten *Benzol*.

A. Faust (5) hat die *Constitution der Chlorphenole, der Chlornitrophenole und der Nitrophenole* besprochen. Bezüglich dieser Abhandlung müssen wir auf das Original verweisen.

(1) Es ist die Bildung dieses Körpers nach diesen Versuchen von der Natur des im Aether enthaltenen Alkoholradicals unabhängig, nicht aber von dem Vorhandensein desselben überhaupt; denn als Benzamid mit Salicylsäure mehrere Stunden lang gekocht wurde, entstand dieser Körper nicht. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 442. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 669. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 564 (Corresp.). — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 132.

Nach A. Faust (1) entsteht beim Schmelzen des bei 218° siedenden *Monochlorphenols* mit Kali eine verhältnifsmäfsig grofse Menge von *Resorcin*, während Petersen und Bähr-Predari (2) angaben, dafs hierbei Hydrochinon entstehe. Letzteres bildet sich bei dieser Reaction nach Faust entweder nicht, oder doch nur in unbedeutender Menge.

Th. Petersen (3) erhielt beim Schmelzen des nach den Angaben von Schmitt und Cook (4) aus flüchtigem Nitrophenol dargestellten *Chlorphenols* mit Kali weder Hydrochinon noch Resorcin, sondern eine Verbindung, welche die Reactionen des *Brenzcatechins* zeigte. Dabei wird in der Schmelze viel zersetzt.

H. Müller (5) theilte eine Untersuchung mit über *Monochlorphenol und dessen Nitroderivate*. Das nach Cook und Schmitt (6) dargestellte Orthonitrophenol wurde in kochendem Wasser gelöst und in die heifse Lösung so lange Chlor eingeleitet, bis sich ein gelbliches, auch nach dem Erkalten flüssig bleibendes Oel ausschied. Dieses Oel wurde mit dem beim Verdampfen der wässerigen Flüssigkeit sich abscheidenden vereinigt und daraus durch Kochen mit Wasser und kohlens. Baryum unter Zusatz von Thierkohle die Baryumsalze der gebildeten Phenole dargestellt. Aus der heifs filtrirten Flüssigkeit krystallisirte zunächst die Baryumverbindung des Seyfarth'schen (7) *Dichlornitrophenols* in rothen platten Nadeln und bei weiterem Verdampfen das Orthonitrochlorphenolbaryum in dunkelgelben Nadeln aus, während in der Mutterlauge noch Orthonitrophenolbaryum gelöst blieb. Das durch Zersetzen des umkrystallisirten Baryumsalzes mit Salzsäure erhaltene *Orthonitrochlorphenol* $C_6H_3(NO_2)Cl(OH)$ scheidet sich aus seiner Lösung in heifsem Wasser theils als allmählich erstarrendes Oel, theils in milchweifsen seideglänzenden Nadeln

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1022. — (2) Jahresber. f. 1869, 442. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 368. — (4) Jahresber. f. 1868, 741. — (5) Arch. Pharm. [3] 3, 103. — (6) Kekulé, Lehrbuch der org. Chem. 3, 40. — (7) Jahresber. f. 1869, 434.

ab. Es ist etwas flüchtig mit Wasserdämpfen und schmilzt bei 110 bis 111°. Es ist identisch mit dem von Faust (1) beschriebenen β-Chlornitrophenol. Die *Baryumverbindung des* Seyfarth'schen *Orthonitrodichlorphenols* tritt in zwei Modificationen auf. Aus seiner heifsen wässerigen Lösung krystallisirt beim Erkalten zuerst ein Salz mit 4 Mol. H_2O in rothen platten Nadeln aus, später ein Salz mit 8 Mol. H_2O in rein gelben Nadeln. Beide Salze gehen beim Umkrystallisiren theilweise wieder in einander über. — Bei Einwirkung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1·36 auf Orthonitrochlorphenol entsteht das von Faust und Saame (2) beschriebene *Orthonitrochlornitrophenol* (*β-Chlordinitrophenol*) vom Schmelzp. 111°. — Das nach Cook und Schmitt (3) aus flüchtigem Nitrophenol dargestellte *Chlorphenol* ist ein farbloses, bei 175 bis 177° siedendes Oel, das einen eigenthümlichen unangenehmen und anhaftenden Geruch besitzt und bei — 15° nicht erstarrt. Beim Eintragen desselben in Salpetersäure von 1·36 spec. Gew. entsteht das von Faust und Saame beschriebene *β-Chlordinitrophenol* (Orthonitrochlornitrophenol) vom Schmelzp. 111°. — Müller theilte ferner noch die schon früher von Ihm mit Faust (4) veröffentlichte Untersuchung über Chlorphenole und Chlornitrophenole mit. Das *Chlorphenol vom Siedep. 175·5 bis 177°* aus Phenol und Chlor liefert beim Schmelzen mit überschüssigem Aetzkali Brenzcatechin.

Nach Th. Petersen (5) entsteht bei Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure (6) das bei 111° schmelzende *Chlordinitrophenol* von Faust und Saame (7) und in geringerer Menge das Dubois'sche (8) Chlordinitrophenol vom Schmelzp. 81°. — Petersen theilt ferner mit, dafs das früher von Ihm (9) beschriebene Chlordinitrophenol vom Schmelzp. 69° identisch ist mit der von Dubois (8) untersuchten Verbindung, und dafs

(1) Jahresber. f. 1871, 470. — (2) Jahresber. f. 1869, 431. — (3) Jahresber. f. 1868, 742. — (4) Jahresber. f. 1872, 392. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 369. — (6) Jahresber. f. 1867, 622. — (7) Jahresber. f. 1869, 433. — (8) Jahresber. f. 1867, 613. — (9) Jahresber. f. 1870, 544.

das von Ihm (1) beschriebene *Dichlornitrophenol* vom Schmelzp. 106° identisch ist mit dem von Fischer (2) dargestellten Dichlornitrophenol vom Schmelzp. 122°.

H. E. Armstrong (3) hat durch Einwirkung von Chlor aut mit Antimonchlorid versetztes β-Dinitrophenol ein *Chlordinitrophenol* erhalten, welches sehr wahrscheinlich identisch ist mit dem von Dubois (4) beschriebenen. Das Kaliumsalz zeigte jedoch eine dunklere, mehr carmoisinrothe Färbung wie das aus Chlorphenol dargestellte Chlordinitrophenolkalium. Das mehrmals aus Wasser und nachher aus Alkohol umkrystallisirte Chlor-β-Dinitrophenol schmolz bei ungefähr 88°, auch nachdem es in warmer Salpetersäure aufgelöst, mit Wasser ausgefällt und aus Wasser umkrystallisirt worden war. Der *Aethyläther* schmolz bei 56°. — Armstrong bestätigt die Angabe von Petersen (s. o.), dafs bei Einwirkung von Chlorjod auf Trinitrophenol eine kleine Menge des Dubois'schen Chlordinitrophenols entsteht.

H. Hübner und O. Brenken (5) haben *Monobromphenol* durch trockene Destillation von β-Bromsalicylsäure mit gebranntem Kalk dargestellt. Die Bromsalicylsäure wurde durch Einwirkung von Brom auf Salicylsäure erhalten. Das rohe Bromphenol war ein schweres, tief violett gefärbtes, in Aether, Alkohol und Benzol leicht lösliches Oel. Bei der Destillation desselben ging die Hauptmenge gegen 235° über und erstarrte dieser Theil leicht beim Abkühlen krystallinisch. Es konnten daraus keine Salze erhalten werden. Wird in eine Mischung von 1 Vol. Monobromphenol mit 10 Vol. Eisessig die zur Bildung von Brommononitrophenol nöthige Menge von rauchender Salpetersäure, die ebenfalls mit 10 Vol. Eisessig verdünnt ist, unter steter Abkühlung eingetragen und nach kurzer Einwirkung die ganze Masse in Wasser eingegossen, so scheidet sich das gebildete *Monobrommononitrophenol* als gelbe krystallinische Masse

(1) Jahresber. f. 1870, 543. — (2) Jahresber. f. 1868, 457. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 649. — (4) Jahresber. f. 1867, 613. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 170.

aus. Zur Reinigung führt man in das Baryumsalz über und scheidet daraus das Phenol durch Salzsäure wieder ab. Aus Alkohol krystallisirt es in langen schwefelgelben stark glänzenden Nadeln, schmilzt bei 87 bis 88°, löst sich wenig in kaltem Alkohol und Wasser, dagegen leichter in kochendem Alkohol und Wasser, auch in Aether und Chloroform. Mit Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig. Es ist wohl identisch mit dem von Brunck (1) aus Nitrophenol und Brom dargestellten Bromnitrophenol. Das *Kaliumsalz* $C_6H_3Br(NO_2)OK + 2H_2O$ krystallisirt in blutrothen zugespitzten durchsichtigen Nadeln, die einen goldgrünen Schimmer zeigen. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Ueber Schwefelsäure verwittert es. Das *Natriumsalz* $C_6H_3Br(NO_2)ONa$ krystallisirt in tiefrothen kleinen Nadeln mit goldgrünem Schimmer, welche wegen ihrer sehr grofsen Löslichkeit nur schwierig rein zu erhalten sind. Das *Baryumsalz* $(C_6H_3Br.NO_2.O)_2Ba$ bildet rothe kleine Nadeln, die einen goldgrünen Glanz zeigen. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es bei langsamem Verdunsten in grofsen blutrothen rhombischen Tafeln. In Alkohol und Wasser ist es schwer löslich. — Hübner und Brenken haben ferner *Monobromphenol* durch Bromiren von Phenol dargestellt. In eine Lösung von 100 g krystallisirtem Phenol in 300 g Eisessig wurde die berechnete Menge von Brom, das mit 200 g Eisessig verdünnt war, tropfenweise unter starker Abkühlung eingetragen. Als darauf Kohlensäure zur Entfernung des Bromwasserstoffs in die Eisessiglösung eingeleitet wurde, schieden sich weifse Krystalle ab und bei starkem Abkühlen durch eine Kältemischung krystallisirte das Bromphenol in grofser Menge aus. In der Mutterlauge scheint ein flüssiges Monobromphenol enthalten zu sein. Das abgeprefste geschmolzene feste Bromphenol wurde destillirt und das bei 235 bis 236° Uebergehende gesondert aufgefangen. Das durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigte Monobromphenol bildet farblose, zollgrofse, dem

(1) Jahresber. f. 1867, 618.

Alaun ähnliche Krystalle, die beim Liegen an der Luft sich schwach röthlich färben. Ueber Schwefelsäure verändert es sich nicht. Es löst sich in viel kaltem Wasser, leichter in heifsem. In Eisessig, Alkohol und Chloroform ist es leicht löslich und wird durch Wasser aus der Lösung in Essigsäure nicht gefällt. Es schmilzt bei 63 bis 64° und siedet unzersetzt bei 235 bis 236°. — Wird die Lösung des rohen Bromphenols in Eisessig, wie man sie nach dem angegebenen Verfahren erhält, in Wasser eingegossen, so scheidet sich das Bromphenol als tief violett gefärbtes schweres Oel aus. Dieses Product haben Hübner und Brenken, nachdem daraus unangegriffenes Phenol durch Destillation entfernt war, in *Dinitrobromphenol* $C_6H_2Br(NO_2)_2OH$ übergeführt, indem Sie es in derselben Weise wie das Bromphenol aus Bromsalicylsäure (s. o.) nitrirten; nur wurde dabei einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und die für die Bildung von Bromdinitrophenol berechnete Menge von Salpetersäure verwandt. Beim Eingiefsen des Productes in Wasser, schied sich eine braune harzartige, stechend riechende Masse ab, welche in das Kaliumsalz übergeführt wurde. Das nach dem Umkrystallisiren aus demselben durch Salzsäure abgeschiedene Bromdinitrophenol ist in kaltem Wasser fast unlöslich, etwas leichter löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in siedendem Alkohol. Aus Alkohol krystallisirt es in langen haarfeinen blafsgelben Nadeln, die bei 115° schmelzen. Mit Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig. Es ist wohl mit dem von Armstrong (1) aus Dibromsulfophenolkalium durch Behandlung mit Salpetersäure und dem von Laurent (2) durch Auflösen von Dinitrophenol in erwärmtem Brom erhaltenen Bromdinitrophenol identisch. Das *Kaliumsalz* $C_6H_2Br(NO_2)_2OK + 1^1/_2H_2O$ krystallisirt in dunkelgelben seideglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig, in kochendem Wasser und Alkohol leicht löslich sind und an der Luft $^1/_2$ Mol. Krystallwasser ver-

(1) Vgl. diesen Bericht : „Nitrirungsproducte der Dibromphenolsulfosäure“ bei : Sulfosäuren. — (2) Kekulé, Lehrbuch der org. Chemie 3, 56.

lieren. Das *Baryumsalz* $(C_6H_2Br(NO_2)_2O)_2Ba + 3^1/_2\ H_2O$ krystallisirt in schwefelgelben Nadeln, die bei längerem Stehen in der Flüssigkeit in dunkelgelbe klare rhombische Prismen mit $3^1/_2$ Mol. H_2O übergehen. An der Luft verwittern sie und zerfallen in ein orangegelbes Pulver. Nach dem Erhitzen auf 150° ist es wasserfrei und bildet dann ein amorphes blutrothes Pulver, das sich unter Wasseraufnahme sofort gelb färbt. In kaltem Wasser ist das Salz schwer, in heifsem aber leicht löslich. Das *Calciumsalz* $(C_6H_2Br(NO_2)_2O)_2Ca + 12\,H_2O$ bildet kleine seideglänzende gelbe Nadeln, die an der Luft und über Schwefelsäure verwittern und sich allmählich roth färben. Es löst sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heifsem.

Nach H. E. Armstrong (1) entsteht bei Einwirkung von Brom auf β-Dinitrophenol ein bei 106° schmelzendes *Bromdinitrophenol*, das aus heifsem Wasser in feinen hellgelben Nadeln krystallisirt. Es ist isomer mit dem von Körner (2) beschriebenen Bromdinitrophenol. Das *Kaliumsalz* enthält 1 Mol. Krystallwasser und bildet entweder feine orangegelbe Nadeln oder flache prismatische Krystalle, welche in heifsem Wasser leicht, in kaltem aber sehr schwer löslich sind. Das *Calciumsalz* enthält lufttrocken 8 Mol. Krystallwasser und krystallisirt in feinen seideglänzenden orangegelben Nadeln. Es löst sich sehr leicht in heifsem, sehr schwer in kaltem Wasser. — Bei gelindem Erwärmen eines Gemisches von Brom, Wasser und Trinitrophenol entsteht das von Laurent (3) durch Einwirkung von Brom auf α-Dinitrophenol erhaltene Bromdinitrophenol.

Lobanoff (4) hat die *Jodderivate des Phenols* untersucht. Die nach der Methode von Körner (5) dargestellten *Jodphenole* C_6H_5JO konnten durch wiederholtes Fällen aus der alkalischen Lösung nicht gereinigt werden, und zeigte das Product bei — 23° nur Spuren von Krystallisation. Geeigneter erwies sich zur Trennung der Jodphenole die Destillation der-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 649. — (2) Jahresber. f. 1866, 575. — (3) Kekulé, Lehrbuch der org. Chemie 3, 56. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1251 (Corresp.). — (5) Jahresber. f. 1866, 577; f. 1867, 615.

selben mit Wasserdämpfen. Hierbei geht zuerst das flüssige Jodphenol (Metajodphenol von Körner) über, dann das feste (Orthojodphenol) und zuletzt *Trijodphenol*. Letzteres befindet sich in beträchtlicher Menge im Rückstande und kann demselben mit verdünntem Alkohol entzogen werden. Aufser den zwei schon von Körner erhaltenen Jodphenolen entsteht hierbei noch das dritte Jodphenol. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und findet sich daher theils in der wässerigen Lösung nach Fällung des Rohproductes, theils im überdestillirten Wasser. Es ist auch in der alkoholischen Lösung enthalten, aus welcher das Trijodphenol auskrystallisirt ist. Zur Abscheidung desselben wurden diese Lösungen nach Zusatz von Kalilauge verdampft und mit Salzsäure gefällt. Es schmilzt bei 89°, löst sich leicht in Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Aus Aether krystallisirt es in Nadeln, aus Alkohol in grofsen sechsseitigen Tafeln, aus Schwefelkohlenstoff in kurzen dicken Prismen. Es ist wahrscheinlich identisch mit dem von Körner aus Paranitranilin erhaltenen Parajodphenol. Das andere feste (Ortho-) Jodphenol schmilzt bei 64 bis 66°, ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt in glänzenden flachen Nadeln. Das flüssige Jodphenol erstarrte nicht bei — 23°. Charakteristisch ist das Verhalten der drei Jodphenole zu Chlor und Salpetersäure. Während aus dem Parajodphenol weder durch Chlor noch durch Salpetersäure Jod ausgeschieden wird, reagirt das flüssige Jodphenol sehr leicht mit beiden. Aus dem Orthojodphenol wird durch Chlor kein Jod ausgeschieden, wohl aber durch Salpetersäure.

H. E. Armstrong (1) erhielt durch Einwirkung von Jod auf mit Quecksilberoxyd versetztes β-Dinitrophenol ein bei 113° schmelzendes *Jod-β-Dinitrophenol,* das aus der heifsen wässerigen Lösung in feinen kurzen gelben Nadeln krystallisirt. Das *Kaliumsalz* bildet schwer lösliche carmoisinrothe Nadeln, welche

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 649.

innerhalb der Lösung je nach der Richtung, in der man sie betrachtet, einen metallisch grünen oder goldgelben Reflex zeigen. — Das *Jod-α-Dinitrophenol*, welches bei Behandlung von α-Dinitrophenol mit Jod und Quecksilberoxyd entsteht, krystallisirt aus der heifsen wässerigen Lösung in langen haarfeinen citronengelben Nadeln, welche bei ungefähr 106° schmelzen. Das *Kaliumsalz* bildet rothe monokline Tafeln, welche sich gewöhnlich sägeförmig aneinander reihen. Dasselbe Jod-α-Dinitrophenol bildet sich bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Diazodinitrophenol. Das von Körner (1) beschriebene Jod-α-Dinitrophenol enthielt wohl noch viel unangegriffenes α-Dinitrophenol. — Es gelang nicht, aus den beiden isomeren Mononitrophenolen durch Behandlung derselben mit Jod und Quecksilberoxyd die *Monojodnitrophenole* zu erhalten. Obschon die berechnete Menge von Jod angewandt wurde, so bildete sich doch in beiden Fällen *Dijodnitrophenol* und es blieb ein Theil des Nitrophenols unangegriffen. Bezüglich dieser beiden Dijodnitrophenole bestätigt Armstrong die Angaben von Körner. Ein Versuch, Jodnitrophenol aus flüchtigem Nitrophenol mittelst Jod und Jodsäure darzustellen, lieferte auch bei 97 bis 98° schmelzendes Dijodnitrophenol.

Nach J. Post (2) entsteht beim Nitriren von Phenol neben den bereits bekannten Nitrophenolen noch ein drittes, sehr niedrig schmelzendes *Mononitrophenol* in geringer Menge. Es geht mit den letzten Antheilen des flüchtigen Nitrophenols beim Abdestilliren desselben mit Wasserdämpfen über. Durch heifses Wasser gelang es, die gröfste Menge des bei 45° schmelzenden Nitrophenols davon zu trennen, und durch häufige Bindung an Kali, Zersetzen mit Schwefelsäure und Destillation mit Wasserdämpfen es annähernd zu reinigen. Es schmolz zwischen — 7 und + 2°.

J. Fr. Walker und Th. Zincke (3) erhielten beim

(1) Jahresber. f. 1867, 616. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 399. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 116.

Erhitzen des bei 37 bis 38° schmelzenden Bromnitrobenzols mit Kalilauge in zugeschmolzenen Röhren flüchtiges *Nitrophenol*.

V. v. Richter (1) hat versucht ein drittes *Nitrophenol* darzustellen. Es gelang Ihm jedoch nicht, durch Ueberführen des Paranitranilins in die Diazoverbindung und Zersetzen des schwefels. Salzes mit Wasser dasselbe zu erhalten. Das bei 56° schmelzende Bromnitrobenzol bleibt, im Gegensatz zu den beiden anderen Bromnitrobenzolen (2), beim Erhitzen mit wässeriger oder alkoholischer Kali- oder Natronlauge auf 150° unverändert (3).

H. Salkowski (4) hat bei erneuten Versuchen Seine (5) frühere Angabe betreffs der Bildung von *Dinitroanisol* bestätigt gefunden. Danach entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure auf Dinitroanissäure *dasselbe* Dinitroanisol wie aus Nitroanissäure. Petersen (6) hatte die Richtigkeit dieser Angabe bezweifelt.

Maikopar (7) hat gefunden, dafs Dinitrochlorbenzol bei Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Aetzkali und Phenol den *Dinitrophenoläther* $C_6H_3(NO_2)_2$-O-C_6H_5 liefert. Derselbe krystallisirt in bei 65° schmelzenden Blättchen und wird durch Aetzkali in Dinitrophenolkalium und Phenol zersetzt. Die aus dem Aether dargestellte Sulfosäure ist mit der Säure von Glutz (8) nicht identisch.

D. Tommasi und H. David (9) haben den *Essigsäure-Trinitrophenoläther (Acetylpikrat)* $C_6H_2(NO_2)_3 . C_2H_3O_2$ dargestellt. Zur Gewinnung desselben erhitzt man 1 Th. Pikrinsäure mit 4 Th. Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang am Rückflufskühler, giefst die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit in Wasser,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1258 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1871, 431. — (3) Das bei 56° schmelzende *Bromnitrobenzol* reagirt auch bei 240° nicht mit alkoholischem Ammoniak. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 610. — (5) Jahresber. f. 1872, 637, Anm. (4). — (6) In der S. 348 angeführten Abhandlung. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 564 (Corresp.). — (8) Jahresber. f. 1867, 636. — (9) Compt. rend. **77**, 207; Bull. soc. chim. [2] **20**, 117; Ann. Chem. Pharm. **169**, 167; J. pr. Chem. [2] **8**, 332.

wäscht den sich dabei ausscheidenden gelblichweifsen krystallinischen Niederschlag rasch mit Wasser aus und trocknet nach dem Abpressen im Vacuum. Der Essigsäure-Trinitrophenoläther schmilzt bei 75 bis 76° zu einem blafsgelben Oel, beginnt bei 120° sich unter Entwicklung von Essigsäuredämpfen zu zersetzen, bräunt sich bei 180° und zersetzt sich bei 200° unter Verkohlung. Aether, Alkohol, Essigsäureäther, Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure lösen ihn leicht in der Wärme. Bei Verdunstung der Lösung in wasserfreiem Aether im Vacuum scheidet er sich in dunkelgelben Krystallen aus. An der Luft färbt er sich nach einigen Stunden unter theilweiser Zersetzung gelblich. Durch Wasser wird er rascher und durch Alkalien sofort schon in der Kälte in Essigsäure und Pikrinsäure resp. deren Salze zersetzt. Durch Stofs explodirt er nicht, aber die Mischung mit chlors. Kalium detonirt heftig. Beim Erhitzen auf Platinblech verbrennt er mit hellleuchtender Flamme. — Auch H. Schiff (1) hat diese Verbindung bei Versuchen beobachtet, bei denen Er eine Lösung von Pikrinsäure in einem Gemenge von Eisessig und Essigsäureanhydrid verwandte. Er erhielt sie in 5 bis 6 mm langen Nadeln. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol trat theilweise Zersetzung ein.

R. S. Dale und C. Schorlemmer (2) haben Ihre (3) Untersuchung über das *Aurin* ausführlicher mitgetheilt. Das aus einem Gemisch von Alkohol und Essigsäure oder aus reiner Essigsäure krystallisirte Aurin gehört nach der Untersuchung von W. J. Lewis dem rhombischen Systeme an. Axenverhältnifs 1 : 0·5640 : 0·4719. Comb. : $\infty\breve{P}\infty . \infty\bar{P}\infty . 0P$. Das aus Essigsäure krystallisirte Aurin eignet sich nicht zur Analyse, weil es hartnäckig Essigsäure zurückhält. Die Analysen des aus Alkohol krystallisirten lassen nicht mit Sicherheit zwischen den Formeln $C_{21}H_{16}O_3$ und $C_{20}H_{14}O_3$ entscheiden. Dasselbe gilt für die nachstehenden Verbindungen des Aurins. Eine Verbindung

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1204. — (2) Ann. Chem. Pharm. **166**, 279; Chem. Soc. J. [2] **11**, 434; J. pr. Chem. [2] **8**, 145; Am. Chemist (1873) **4**, 142; Monit. scientif. [3] **3**, 883. — (3) Jahresber. f. 1871, 1118.

von *Aurin und Schwefeldioxyd* $2(C_{21}H_{16}O_3), SO_2 + 5^1/_2 H_2O$ oder $2(C_{20}H_{14}O_3), SO_2 + 5^1/_2 H_2O$ scheidet sich in ziegelrothen Krystallkrusten oder in granatrothen körnigen Krystallen mit grünem Metallglanz aus einer mit schwefliger Säure behandelten, heifs gesättigten alkoholischen Aurinlösung beim Erkalten aus. Sie bleibt bei 100° unverändert, verliert aber bei höherer Temperatur Wasser und schweflige Säure. *Aurin-Kaliumdisulfit* $C_{21}H_{16}O_3 + KHSO_3$ oder $C_{20}H_{14}O_3 + KHSO_3$ wird erhalten, indem man zu einer heifs gesättigten weingeistigen Lösung von Aurin so lange eine Lösung von Kaliumdisulfit hinzufügt, bis die gelbrothe Farbe verschwunden ist. Beim Erkalten scheidet es sich in mikroskopischen rechtwinkeligen farblosen Täfelchen aus, die sich in Wasser leichter als in Weingeist lösen und durch Kochen mit Wasser, durch Säuren und Alkalien leicht zersetzen. *Aurin-Ammoniumdisulfit* und *Aurin-Natriumdisulfit* werden auf analoge Art erhalten und besitzen analoge Zusammensetzung und Eigenschaften (1). Das in reinem Zustande vollkommen farblose *Leukaurin* $C_{21}H_{18}O_3$ oder $C_{20}H_{16}O_3$ löst sich leicht in Alkohol und Essigsäure, wenig in Wasser. Aus Alkohol krystallisirt es in undeutlich ausgebildeten, sehr spröden Prismen, aus Essigsäure in derben, ziemlich harten, zur Zwillingsbildung neigenden Prismen. Es schmilzt bei 130° noch nicht, färbt sich aber röthlich. Die alkalische Lösung wird durch Kaliumferricyanid tief roth, enthält aber dann kein Aurin, sondern wahrscheinlich ein (in Alkohol und Essigsäure fast unlösliches) Oxydationsproduct desselben. Das Leukaurin enthält drei durch Säurereste vertretbare Hydroxyle, denn es bildet beim Erhitzen mit Acetylchlorid *Triacetyl-Leukaurin* $C_{21}H_{15}O_3(C_2H_3O)_3$ oder $C_{20}H_{13}O_3(C_2H_3O)_3$, kleine seideglänzende, in Alkohol und Essigsäure leicht lösliche Nadeln, die durch Alkalien leicht zersetzt und beim Kochen mit Wasser in eine harzartige Masse verwandelt werden. Das entsprechende *Tri-*

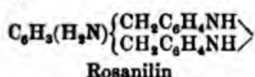
(1) Es scheint noch eine zweite Natriumverbindung zu existiren, welche auf 1 Mol. Aurin 2 Mol. Natriumdisulfit und aufserdem noch Krystallwasser enthält.

benzoyl-Leukaurin ist viel beständiger. Es ist in Weingeist und Essigsäure wenig löslich, leicht aber in Benzol, mit dem es eine unbeständige Verbindung eingeht. Dale und Schorlemmer stellten ferner Aurin aus völlig reinem Phenol dar (1). Die aus der alkalischen Lösung abgeschiedenen, schön chromrothen Nadeln besafsen die oben beschriebene Krystallform und schmolzen bei 220° noch nicht. Sie verloren alles anhängende Wasser schon über Schwefelsäure. Die Analyse führte auf $C_{20}H_{14}O_3$, die des daraus dargestellten Leukaurins auf $C_{20}H_{16}O_3$ (oder vielleicht $C_{20}H_{18}O_3$). Das aus reinem Phenol dargestellte Aurin steht dem aus dem Handelsproducte jedenfalls sehr nahe, ist aber verschieden von Fresenius' *Corallin* (2). Die Vermuthung, dafs jenes vielleicht ein höheres Homologe (entstanden nach der Gleichung $2 C_6H_6O + C_7H_8O + 2 CO = C_{21}H_{16}O_3 + 2 H_2O$) enthalte, da zu seiner Darstellung kresolhaltiges Phenol verwendet wird, bestätigte sich nicht; denn bei der trockenen Destillation gab es ein völlig kresolfreies Phenol und bei der Destillation über Zinkstaub ein toluolfreies Benzol. — Ueber den als *Azurin* oder *Azulin* bezeichneten blauen Farbstoff, welcher durch Erhitzen von Aurin mit Anilin und etwas Eisessig entsteht, stellen Sie eine genauere Untersuchung in Aussicht. Die bisherigen Versuche ergaben, dafs diese Körper Gemische sind.

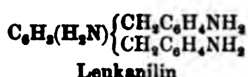
C. Gräbe und H. Caro (3) theilten aus einer angefangenen Arbeit über die Constitution des *Rosanilins* vorläufig mit, dafs der aus Rosanilin vermittelst salpetriger Säure dargestellten und sorgfältigst gereinigten *Rosolsäure* nach zahlreichen Analysen die Formel $C_{20}H_{16}O_3$ zukommt, so dafs sie aus dem Rosanilin durch Ersetzung dreier Imidogruppen NH durch Sauer-

(1) Zur Vermeidung der Bildung von Nebenproducten wurde die Temperatur von 100 bis 110° nicht überschritten; nach 4- bis 5tägigem Erhitzen wurde der Farbstoff mit Wasser ausgefällt und damit gekocht, um freies Phenol zu entfernen, dann in Natronlauge gelöst und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Der so erhaltene krystallinische Niederschlag ist der reine Farbstoff. — (2) Jahresber. f. 1872, 402. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1390.

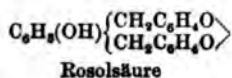
stoff entstanden gedacht werden kann. Die durch Reduction erhaltene *Leukorosolsäure* besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_3$ und läfst sich leicht in eine Triacetylverbindung $C_{20}H_{15}O_3(C_2H_3O)_3$ überführen. Wie nach Dal'e und Schorlemmer das Aurin verbindet sich auch die Rosolsäure mit Alkalidisulfiten zu charakteristischen und zur Reindarstellung besonders geeigneten Verbindungen (1). Die Rosolsäure verbindet sich ferner wie das Rosanilin mit Blausäure zu einer Verbindung $C_{20}H_{16}O_3$, HCN, welche das Verhalten einer Säure zeigt. Mit beiden giebt ferner Essigsäureanhydrid farblose Verbindungen. Durch Erhitzen von Rosolsäure mit Wasser entsteht ein farbloser krystallisirter Körper. Gräbe und Caro geben bis auf Weiteres folgende Formeln:



Rosanilin



Leukanilin



Rosolsäure



Leukorosolsäure.

M. Prud'homme (2) fand, dafs man bei der Darstellung von *Rosolsäure* aus Phenol und Oxalsäure die Schwefelsäure durch Borsäure, arsenige oder Arsensäure ersetzen könne und dafs sich auch beim Erhitzen von Phenol mit sublimirter (also entwässerter Oxalsäure) auf 110 bis 120° Rosolsäure bildet. Die so dargestellte Säure färbt Wolle und Seide wie Rosolsäure und giebt mit Natriumhydrosulfit eine farblose, in Wasser und Alkohol lösliche Verbindung. Er schliefst hieraus, dafs Schwefelsäure zur Bildung der Rosolsäure nicht nöthig sei, welche vielmehr einfach der directen Einwirkung des nascirenden Kohlenoxyds auf Phenol zuzuschreiben sei. E. Hunt (3) bemerkt in Bezug auf die Angaben Prud'homme's, dafs Er zu den entgegengesetzten Resultaten gekommen sei. Zwar halte auch Er die Bildung von Phenolsulfosäure zur Entstehung der

(1) Die gleiche Eigenschaft zeigt das *Rosanilin* sowie seine Methyl- und Aethylderivate. — (2) Bull. soc. chim. [2] **19**, 339 und **20**, 97; Monit. scientif. [3] **3**, 890; J. pr. Chem. [2] **8**, 161. — (3) Chem. News **27**, 225.

Rosolsäure nicht für nöthig, glaube aber, dafs die Schwefelsäure nicht blofs als Entwässerungsmittel wirke. Was aus Phenol und entwässerter Oxalsäure entstehe, sei keine Rosolsäure. Nicht das Kohlenoxyd, sondern gerade die Kohlensäure, welche Prud'homme (wie H. Fresenius) für unwesentlich halte, spiele bei der Bildung der Rosolsäure eine Rolle; denn es entstehe keine Rosolsäure, wenn man die Oxalsäure durch Ameisensäure, wohl aber, wenn man sie durch eine Substanz (?) ersetze, welche weder Ameisensäure noch Kohlenoxyd, dagegen Kohlensäure liefert. Es sei Ihm auch gelungen, Rosolsäure aus den gebräuchlichen Materialien mit einem Zusatz (?) ohne jede Wärme und ohne Kohlensäureentwicklung darzustellen. Er giebt ferner an, dafs Er schon seit zwei Jahren den Procefs der Rosolsäuredarstellung so vervollkommnet habe, dafs die „Schmelze" beim ersten Sieden mit Wasser sogleich ein krystallinisches Product gebe; durch Umkrystallisiren desselben aus Methylalkohol werden sehr schöne, bisweilen halbzolllange Krystalle erhalten. Durch Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung krystallinischer Rosolsäure in Aceton erhält man prächtige Krystalle einer Ammoniakverbindung von blauem Metallglanz, der jedoch beim Abfiltriren der Mutterlauge verschwindet.

A. Commaille (1) hat, veranlafst durch die sehr abweichenden Angaben über die bei der Darstellung des (sog. gelben) *Corallins* aus Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure einzuhaltende Temperatur und über die Ausbeute an Farbstoff, einige Versuche in dieser Richtung angestellt. 1) 300 g Phenol, 200 g Oxalsäure und 200 g Schwefelsäure lieferten nach 4stündigem Erhitzen auf 150° im Ganzen 78 g Corallin = 26 Proc. des Phenols. 2) 48 g Phenol, 32 g Oxalsäure, 32 g Schwefelsäure geben nach $7^3/_4$ stündigem Erhitzen auf 115° 9 g = 18·9 Proc. Corallin. Die Schwefelsäure war völlig zerstört. Aus den Mutterlaugen wurden 23 g Oxalsäure gewonnen. 3) 96 g

(1) J. pr. Chem. [2] **9**, 161 aus Monit. scientif. [3] **3**, 48 und 902; Compt. rend. **77**, 678; Dingl. pol. J. **211**, 377.

Phenol, 64 g Oxalsäure und 64 g Schwefelsäure 7 Stunden lang auf 115° erhalten gaben 15 g = 15·6 Proc. Corallin. Wiedergewonnen 37 g Oxalsäure. Die Menge der angewandten Oxalsäure, die während der Operation zum Theil sublimirt, ist demnach viel zu bedeutend. — Er versuchte durch Analyse der Bleiverbindung, welche durch Einwirkung von Bleioxyd auf die Mutterlaugen erhalten wird (1), einen Aufschlufs über die wahre Formel des Corallins zu erhalten, fand den Bleigehalt derselben, sowie verschiedener anderer Präparate jedoch sehr schwankend (53·93 bis 66·33 Proc. Bleioxyd). In einem käuflichen, in Wasser leicht löslichen rothen Corallin (als „Rosolsäure“ bezeichnet) konnte Er mit Alkalien kein Ammoniak nachweisen. Commaille schliefst aus Seinen Versuchen : 1) Das gelbe Corallin ist keine Säure, da es die Kohlensäure nicht aus ihren Salzen austreibt und keine Salze, sondern Lacke bildet. Es wird daher mit Unrecht Rosolsäure genannt. 2) Das rothe Corallin enthält keinen Stickstoff, ist also kein Amid des gelben.

Ch. Girard (2) beschreibt nach einem Resumé der Methoden, durch welche reines Phenol oder Cresylol (?) in Rosolsäure verwandelt werden kann und einer Besprechung der von Wanklyn und Caro (3) und von Liebermann (4) mit Rosanilin angestellten Versuche einen ziemlich verwickelten Procefs zur Reinigung der aus Rosanilin oder einem seiner Salze durch Erhitzen mit Wasser unter hohem Druck auf 205° erhaltenen *Rosolsäure*. Das Reactionsproduct wird zuerst in der Wärme mit Anilin behandelt, das so gebildete blaue Azulin mit Salzsäure digerirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, gepulvert und dann mit Aetzkali behandelt. Auf den unlöslichen Rückstand läfst man wieder Salzsäure einwirken, wäscht, trocknet und behandelt ihn dann mit den Dämpfen von Chloroform oder krystallisirbarem Benzol. Darauf wird er in Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt

(1) Jahresber. f. 1872, 581. — (2) Chem. News **27**, 21 aus Monit. scientif. [3] **3**, 53. — (3) Jahresber. f. 1866, 584. — (4) Jahresber. f. 1872, 666.

und verdampft. Der Rückstand wird bei 100° unter Druck mit alkoholischer Kalilösung zersetzt, wobei sich Anilin (aus dem in der Substanz enthaltenen Triphenylrosanilin) und rosols. Kali bildet, welches nach Hinzufügung von Wasser beim Zerlegen durch eine Säure flockige Rosolsäure liefert. Diese wird gewaschen, getrocknet und in siedendem absolutem Alkohol gelöst, worauf sie sich beim Abkühlen in krystallinischem Zustand ausscheidet.

Unterwirft man nach E. Kopp (1) reines oder unreines Brasilin (Brasilienholz-Extract-Krusten) (2) in einer eisernen oder kupfernen Retorte der trockenen Destillation, so hinterbleibt ziemlich viel aufgeblähte Kohle während *Resorcin* übergeht. Das wenig gefärbte Destillat wird zur Entfernung theerartiger Producte durch ein nasses Filter filtrirt und auf dem Wasserbade concentrirt. Beim Erkalten scheiden sich dann wohlausgebildete, nur wenig gefärbte Krystalle von Resorcin aus. Die Krystalle schmelzen bei 98 bis 99° und liefern bei der Destillation (Siedep. 266 bis 267°) ein farbloses Destillat, das beim Erkalten zu einer langstrahligen, ganz weifsen Masse von reinem Resorcin erstarrt. — Uebergiefst man die geringste Menge von Resorcin mit rauchender Schwefelsäure, so färbt sich diese orangegelb. Diese Färbung wird nach und nach dunkler, dann grünlich blau, grün und geht nach 20 bis 30 Minuten in reines Blau über. Erwärmt man die blaue Lösung auf 90 bis 100°, so geht das Blau in Purpurroth über. Auf Zusatz von Wasser wird die purpurrothe Lösung gelbroth und beim Uebersättigen mit Natronlauge intensiv carminroth. Die Flüssigkeit zeigt dabei ausgezeichnete Fluorescenz. Bei reflectirtem Licht erscheint sie ganz trübe und undurchsichtig, wie wenn ein braunrother Körper in grofser Quantität darin suspendirt wäre.

E. Lincke (3) theilt mit, dafs es auch Ihm nicht gelang, durch Schmelzen von phenolparasulfos. Kalium mit Aetzkali

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 447 (Corresp.). — (2) Vgl. diesen Bericht : Pflanzenstoffe. — (3) In der S. 438 angeführten Abhandlung.

eine für die Analyse hinreichende Menge von *Resorcin* rein zu erhalten (1).

C. Liebermann und A. Dittler (2) haben Ihre (3) Untersuchung über *Pentabromresorcin* ausführlicher mitgetheilt. Sie haben ferner einige sich an das Pentabromresorcin anschliefsende Verbindungen untersucht. Bezüglich des *Pentabromresorcins* führen wir zur Ergänzung des früher Mitgetheilten noch Folgendes an. Nach Messungen von Rammelsberg krystallisirt das Pentabromresorcin quadratisch. Axenverhältnifs: a : c = 0·6076 : 1. Comb : ∞P∞ . 0P . P. Es ist der Winkel von 'P : P' = 98°58'; P' : P, = 133°30'; P : 0P = 113°15'; P : ∞P∞ = 130°; die Flächen ∞P∞ sind klein und unvollzählig. Löst man fast farbloses Pentabromresorcin in kaltem Alkohol, so ist die Lösung gelb, wie von ausgeschiedenem Brom. Verdünnt man nun mit wässeriger Jodkaliumlösung und setzt dann Schwefelkohlenstoff hinzu, so färbt sich dieser sofort purpurn von ausgeschiedenem Jod. Tröpfelt man zu einer verdünnten alkoholischen Lösung von Pentabromresorcin eine solche von salpeters. Silber, so wird aus 1 Mol. Pentabromresorcin (ein wenig mehr als) 1 Mol. Brom als Bromsilber gefällt. Das beim Erhitzen des Pentabromresorcins entstehende *Tribromresochinon* ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln. Es zersetzt sich bei 190°. Bei Einwirkung von Natriumamalgam bleibt es gröfstentheils unverändert, ebenso beim Einleiten von schwefliger Säure in die alkoholische, auf 50 bis 60° erwärmte Lösung. Beim Erhitzen mit wässeriger schwefliger Säure auf 140° verharzt es, ebenso mit Jodwasserstoffsäure bei höherer Temperatur. Mit Brom vereinigt es sich nicht wieder zu Pentabromresorcin. — Das *Pentabromorcin* (4) krystallisirt nach Rammelsberg triklin. Comb. : P, . ,P . 3P̆,3 . ∞P' . ∞'P . 2P̆'∞ . 2'P̆∞ . ∞P̆∞ . 0P.

(1) Jahresber. f. 1867, 639. — (2) Ann. Chem. Pharm. 169, 252. — (3) Jahresber. f. 1872, 407. — (4) Jahresber. f. 1872, 413.

Es ist der Winkel von ∞P′ : ∞′P = 133°30′; ∞P′ : ∞P̆∞ = 116°45′; ∞′P : ∞P̆∞ = 109°45′; ∞P̆∞ : 0P = 89°30′; 2P̀′∞ : 0P = 139°45′; 2′P̀∞ : 0P = 138°25′; 0P : P, = 118°25′; P, : ∞P′ = 130°50; ∞′P : 0P = 110°12′; 0P : ,P = 119°5′; ,P : P, = 106°0′; P (rechts oben hinten) : ∞P̀′∞ = 115°30′; P (links oben hinten) : ∞′P̀∞ = 115°50′; 3P̆,3 : ∞P′ = 128°20′; 3P̆,3 : 2P̆,∞ = 139°10′; 3P̆,3 : ∞P̀∞ = 138°18′; 3P̆,3 : P, = 137°40′; 3P̆,3 : ,P = 105°12. Die Krystalle zeigen in der Regel nicht alle Flächen. Die Pyramidenflächen P und 3P̆3 sind häufig sehr schmal. — Gegen Alkohol und salpeters. Silber verhält sich das Pentabromorcin wie das Pentabromresorcin. Beim Erhitzen auf 160° verliert das Pentabromorcin 1 Mol. Brom. Wird nach dem Aufhören der Bromentwickelung noch längere Zeit auf diese Temperatur erhitzt, so entwickelt sich etwas Bromwasserstoffsäure und aus dem Rückstand läfst sich dann keine reine Verbindung mehr erhalten. Unterbricht man nach dem Aufhören der Bromentwickelung die Operation, so erhält man eine braune glasige Masse. Wird das gepulverte Product in kaltem Chloroform gelöst und diese Lösung der Verdunstung überlassen, so scheiden sich an den Wänden des Gefäfses kleine hellgelbe Krystallnadeln von *Tribromorcichinon* ab. — Die Darstellung des *Pentachlorresorcins* ist schwierig; man erhält meistens eine bei 65° statt bei 92° schmelzende Verbindung, die auch Stenhouse (1) schon beobachtet hat und die Er für ein Hydrat des Pentachlorresorcins hält. Das eigentliche, sehr gut krystallisirende Pentachlorresorcin mufs unter einer damit gesättigten Schwefelkohlenstofflösung aufbewahrt werden, weil es an der Luft verwittert und in die bei 65° schmelzende Modification übergeht. Eine alkoholische Lösung von Pentachlorresorcin scheidet sofort aus Jodkaliumlösung Jod ab und giebt mit salpeters. Silber sofort einen Niederschlag von Chlorsilber. Beim Erhitzen aber verflüchtigt es sich schon bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur unverändert. Sein Dampf verdichtet sich

(1) Jahresber. f. 1871, 480; f. 1872, 411.

zu sehr dünnen langen farblosen rhombischen Blättchen, die den Schmelzpunkt des Pentachlorresorcins zeigen. Analog verhält sich das *Pentachlororcin.* Entwickelung von Chlorgas wurde dabei nicht beobachtet.

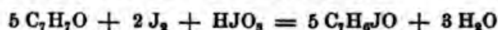
Nach J. D. Böke (1) entsteht beim Einleiten von ozonisirtem Sauerstoff in eine alkalische Lösung von *Pyrogallol* aufser Kohlensäure und flüchtigen Fettsäuren eine Säure von der Formel $C_6H_6O_7$ (2). Die wässerige Lösung von 10 g krystallisirtem, weifsem Pyrogallol und 13·33 g Kalihydrat wurde in kleinen Portionen einem langsamen Strom von ozonhaltigem Sauerstoff ausgesetzt. Letzteres wurde mittelst einer Siemens'schen Röhre bereitet. Zur vollständigen Oxydation des Pyrogallols war ein mehrere Wochen lang fortgesetztes Durchleiten des Gases erforderlich. Die erhaltene rothgelbe Flüssigkeit war noch stark alkalisch und bei der Sättigung mit Essigsäure von bekanntem Gehalt, wobei ziemlich viel Kohlensäure entwich, zeigte es sich, dafs grade $^2/_3$ des angewandten Kali's von der durch Ozon gebildeten Säure gesättigt worden waren. Die schwach angesäuerte Flüssigkeit wurde mit der berechneten Menge einer Lösung von essigs. Blei versetzt und das unlösliche Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Dem entstandenen Schwefelblei war eine sehr geringe Menge einer durch Alkohol ausziehbaren Verbindung beigemengt, welche die Eigenschaften einer flüchtigen Fettsäure besafs. Die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure wurde mit Baryt versetzt, aber nicht bis zur vollständigen Sättigung. Hierbei wurde ein gelatinöses amorphes graugelbes Baryumsalz $C_6H_4BaO_7$ abgeschieden, während die davon abfiltrirte noch schwach saure Flüssigkeit ein damit wahrscheinlich identisches Baryumsalz enthielt, das sich schon bei Erwärmung der Lösung theilweise abschied. Aus dem Rest der Lösung wurde durch Schwefelsäure der Baryt entfernt, dieselbe dann zuerst auf dem Wasserbade, darauf über Schwefel-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 486. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 389; f. 1869, 445; f. 1872, 416 u. 478.

säure verdunstet. Die Säure $C_6H_6O_7$ hinterblieb hierbei als ein etwas bräunlicher Syrup, aus dem sich kleine farblose Krystalle ausschieden. Das Baryumsalz und die Säure sind beide sehr hygroskopisch.

E. Jacquemin (1) schildert ausführlich die Farbenerscheinungen, welche Eisensalze in Lösungen von *Pyrogallol* hervorrufen. Es möge hier nur erwähnt werden, dafs auf Zusatz eines reinen Eisenoxydulsalzes zu einer Pyrogallollösung, entgegen der gewöhnlichen Angabe, keine Blaufärbung, sondern eine weifse milchige Trübung eintritt, und dafs die Blaufärbung durch oxydhaltige Eisenoxydulsalze bewirkt wird.

R. Biedermann (2) hat durch Einleiten von Chlor in den Dampf von Kresol das *Monochlorkresol* C_7H_7ClO erhalten. Das dunkelbraun gefärbte Product der Einwirkung von Chlor auf Kresol wird durch Einleiten von Kohlensäure von der gelösten Salzsäure befreit und darauf fractionirt destillirt. Bei der ganzen Operation mufs sorgfältigst die Feuchtigkeit entfernt gehalten werden, da sonst bei der Destillation rasch Theerbildung und Verkohlung eintritt. Bei etwa 250° trat regelmäfsig Verkohlung ein. Beim Abkühlen der Fraction 235 bis 245° durch eine Kältemischung scheidet sich das Monochlorkresol in langen Krystallnadeln ab. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, aus welchen Lösungsmitteln es jedoch nicht gut krystallisirt. Aus Petroleumäther scheidet es sich in seideglänzenden Nadeln aus. Es schmilzt bei 56° und siedet unzersetzt bei etwa 240°. Bei Behandlung mit Ammoniak, Anilin, Cyankalium und Cyansilber, beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge und beim Schmelzen mit Aetzkali liefert es schlecht charakterisirte Producte. — Versetzt man eine Lösung von Jodsäure und Jod in verdünnter Kalilauge mit Kresol unter Anwendung der von der Gleichung :



$$5\,C_7H_7O + 2\,J_2 + HJO_3 = 5\,C_7H_6JO + 3\,H_2O$$

(1) Compt. rend. **77**, 593; Ann. chim. phys. [4] **30**, 566. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 325.

geforderten Gewichtsmengen und säuert nach kurzem Erwärmen mit Salzsäure an, so scheidet sich ein jodhaltiges Oel aus. Es wurde mit Wasser gewaschen, öfter in Kali gelöst und wieder mit Säure gefällt. Es krystallisirt nicht beim Abkühlen und zersetzt sich beim Erhitzen. Wird es mit alkoholischer Kalilauge auf 250 bis 300° erhitzt, so scheidet sich Jodkalium ab und beim Eindampfen der alkoholischen Flüssigkeit hinterbleibt eine dunkele amorphe Masse. Durch wiederholtes Lösen derselben in Kalilauge und Wiederfällen, sowie durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln erhält man eine amorphe gelbrothe Verbindung, die sich mit Ammoniak roth färbt und sich in Alkalilauge mit dunkelrother Farbe auflöst. Sie wird bei 50° weich, färbt sich dabei dunkler, ist bei 100 bis 110° vollständig geschmolzen und verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Die Analyse ergab Zahlen, welche annähernd mit den von der Formel $[C_6H_3(CH_3)(OH)]_2O$ verlangten übereinstimmten. — Das nach den Angaben von Duclos (1) dargestellte kresolsulfos. Kalium lieferte beim Schmelzen mit Kali *Protocatechusäure* (2); *Orcin* konnte unter den Reactionsproducten nicht nachgewiesen werden.

Ueber die von A. C. Oudemans jun. (3) bei der trockenen Destillation der *Podocarpinsäure* und ihres Calciumsalzes erhaltenen phenolartigen Körper theilen wir Folgendes mit. Unterwirft man das entwässerte Calciumsalz der Destillation aus kurzen Verbrennungsröhren, so erhält man eine theerähnliche Flüssigkeit. Destillirt man diese mit kleinen Mengen Wasser, so lange noch Oeltropfen übergehen, so wird zuerst eine bewegliche Flüssigkeit, leichter als Wasser, dann eine dickere, in Wasser untersinkende, in Alkalien lösliche erhalten, während der gröfste Theil des Theers im Rückstand bleibt. Die beiden flüchtigen Substanzen, deren vollständige Trennung vermittelst Kalilauge bewirkt wurde, bestehen in einem Kohlenwasserstoff C_9H_{14} *(Carpen)* und in einem *Kresol*, das nach seinem

(1) Jahresber. f. 1859, 470. — (2) Jahresber. f. 1870, 553. — (3) In der in diesem Bericht unter „Säuren, aromatische" angeführten Abhandlung: Podocarpinsäure.

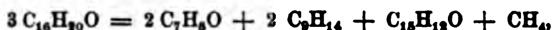
Siedepunkt (202°) und Geruch und dem Schmelzpunkt (68°) der Benzoylverbindung mit dem *α-Kresol* von Engelhardt und Latschinoff (1) identisch erscheint. Der rückständige Theer siedet im Vacuum bei 220° und giebt hierbei ein dickflüssiges gelbes, stark lichtbrechendes Destillat von schwachem aromatischem Geruch, welches sich an der Luft ohne erhebliche Zersetzung allmälig dunkler färbt. Dieses, das *Hydrocarpol*, hat die Formel $C_{16}H_{20}O$. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff; es löst sich leicht in Kalilauge und wird durch Salzsäure wieder abgeschieden. Durch Kochen mit Salpetersäure entsteht ein leicht zersetzbares und äufserst schwierig in braunrothen Körnern aus Weingeist krystallisirendes Nitroproduct, dessen Geruch an Moschus erinnert. Für sich der Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck unterworfen zerfällt des Hydrocarpol bei etwa 360 bis 400° zum Theil in Carpen, Parakresol und geringe Mengen einer festen phenolartigen Substanz (2), während ein Theil unzersetzt übergeht. Dieselben Producte giebt der ursprüngliche Theerrückstand, wenn man ihn statt im Vacuum bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt; er besteht sonach wesentlich aus Hydrocarpol. Der Versuch, eine glattere Spaltung des Hydrocarpols durch Destillation desselben mit Phosphorpentoxyd zu erzielen, führte nur zu Carpen und wahrscheinlich phosphors. Parakresol. Der feste phenolartige Körper, das *Methanthrol*, hat die Formel $C_{15}H_{12}O$; er schmilzt bei 122°. — Die freie Podocarpinsäure zerfällt beim Erhitzen zunächst bei etwa 330° in ihr *Anhydrid* $C_{34}H_{42}O_5$ und Wasser. Bei weiterem Erhitzen entstehen dieselben Producte wie aus dem Calciumsalz, nur dafs die flüchtigeren (Carpen und Parakresol) nur in Spuren auftreten; die gleichzeitig sich bildenden Gase bestanden aus Kohlensäure (gefunden etwas über 1 Mol. auf 1 Mol. des Anhydrids), Kohlenoxyd (gef. etwa 0·7 Mol. auf dieselbe Menge) und Methan. —

(1) Jahresber. f. 1869, 447. — (2) Dieselbe kommt erst am Ende der Destillation zum Vorschein; zugleich bildet sich etwas Methan und eine *sehr geringe* Menge Wasser.

Oudemans hält es für wahrscheinlich, dafs sich aus dem Calciumpodocarpat bei der Destillation neben $C_{16}H_{20}O$ zunächst ein Phenol $C_{16}H_{22}O$ bildet, welches dann weiter theils in Carpen und Parakresol, theils in Wasserstoff (in Form von Wasser auftretend) und das der Menge nach weit überwiegende Hydrocarpol zerfällt :

1. $C_{34}H_{42}CaO_6 = CaCO_3 + CO + C_{16}H_{22}O + C_{16}H_{20}O$ (1).
2. $C_{16}H_{22}O = C_9H_{14} + C_7H_8O$.
3. $C_{16}H_{22}O = C_{16}H_{20}O + H_2$.

Das Methanthrol $C_{15}H_{12}O$ entsteht durch eine secundäre Reaction, wahrscheinlich nach der Gleichung :



$$3\,C_{16}H_{20}O = 2\,C_7H_8O + 2\,C_9H_{14} + C_{15}H_{12}O + CH_4,$$

welche auch Aufschlufs über das Auftreten des Methans giebt. — Bezüglich der Schlufsfolgerungen aus diesen Zersetzungen auf die Constitution der Podocarpinsäure vgl. diesen Artikel.

Nach P. Hakansson (2) krystallisirt das von Ihm (3) durch Schmelzen von α-Toluoldisulfosäure mit Kali dargestellte *α-Isorcin* aus Wasser in dicht verwebten Aggregaten feiner Nadeln, die Krystallwasser enthalten und bei etwa 95° schmelzen. Das wasserfreie α-Isorcin schmilzt bei 87 bis 88° und siedet bei etwa 270°. Beim Destilliren erhält man es als dicke Flüssigkeit, die sehr langsam in den festen Zustand übergeht. An der Luft verändert es sich nicht. Mit Eisenchlorid giebt es eine bald verschwindende violettblaue Färbung, ebenso mit salpeters. Silber und Ammoniak. Mit Chlorkalk färbt es sich gelb und in Berührung mit Ammoniak und feuchter Luft blau.

A. Fleischer und Aug. Kekulé (4) haben das von Claus (5) und von Schweizer (6) durch Einwirkung von Jod auf Campher dargestellte *Camphokreosot* untersucht und gefunden, dafs dasselbe *Oxycymol* $C_{10}H_{14}O$ (7) ist. Während bei

(1) Dieselbe Gleichung gilt, unter Fortlassung von CaO, für das Podocarpinsäureanhydrid. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1087. — (3) Jahresber. f. 1872, 599. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 934. — (5) J. pr. Chem. **25**, 264. — (6) J. pr. Chem. **26**, 118. — (7) Jahresber. f. 1869, 422 u. 474.

Befolgung der Vorschrift von Claus nur sehr geringe Mengen dieses Körpers erhalten werden, ist die Ausbeute eine sehr beträchtlich bessere, wenn man in folgender Weise verfährt. Man erhitzt Campher längere Zeit am Rückflufskühler mit etwa $^1/_5$ seines Gewichtes Jod, destillirt ab, bis ein in die Dämpfe eingesenktes Thermometer etwa 170° zeigt, behandelt den Destillationsrückstand mit starker Natronlauge, schüttelt die alkalische von einer harzartigen Materie getrennte Flüssigkeit mit Aether aus und fällt das Phenol mit Salzsäure. Bei nachheriger Destillation erhält man das Oxycymol als ein farbloses etwas dickliches Oel, das bei 231 bis 232° siedet und bei — 25° nicht erstarrt. Es besitzt einen phenolartigen Geruch und stöfst beim Erhitzen höchst stechend riechende Dämpfe aus. Bei Behandlung mit Fünffach-Schwefelphosphor liefert es das von Flesch (s. u.) beschriebene Thiocymol und Cymol, welche sich durch Natronlauge trennen lassen. Das Cymol siedete bei 174 bis 175° und gab bei der Oxydation mit Salpetersäure eine Säure von dem Ansehen und dem Schmelzpunkt der gewöhnlichen Toluylsäure, aus welcher durch weitere Oxydation mit chroms. Kalium und Schwefelsäure Terephtalsäure erhalten wurde.

Aug. Kekulé und A. Fleischer (1) haben gefunden, dafs das *Carvacrol* (2) identisch ist mit dem aus Camphercymolsulfosäure und aus Campher (s. o.) entstehenden Oxycymol. Kekulé und Fleischer erhielten das Carvacrol durch Behandlung des damit isomeren *Carvols* (3) mit kleinen Mengen krystallisirter Orthophosphorsäure. Die Einwirkung ist von

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1087. — (2) Ueber Carvacrol und Carvol vgl. Schweizer, J. pr. Chem. **24**, 257 u. **26**, 118; Völkel, Jahresber. f. 1853, 511; Varrentrapp, Handwörterbuch, 2. Aufl., **2**, II, 813; Arndt, Jahresber. f. 1868, 794. — (3) Das *Carvol* kann durch fractionirte Destillation des Kümmelöls fast rein erhalten werden. Es siedet bei 224·5 bis 225°. Man erhält es jedoch leichter rein, wenn man nach Varrentrapp's Vorschrift die krystallinische Schwefelwasserstoffverbindung darstellt und diese durch alkoholische Kalilauge zerlegt. Gebraucht man dabei die Vorsicht, die alkoholische Kalilauge nur bei gewöhnlicher Temperatur und nur kurze Zeit einwirken zu lassen, bevor man mit Wasser fällt, so destillirt nahezu die Gesammtmenge des abgeschiedenen Carvols bei 224 bis 225° über.

außerordentlicher Wärmeentwicklung begleitet; bei Anwendung von 5 g Phosphorsäure auf 50 g Carvol wurde der Kolben unter heftiger Explosion zersprengt, obgleich die Flamme bei Beginn der Reaction entfernt wurde. Man verdünnt daher das Carvol mit Carven oder verwendet geradezu Kümmelöl. Das gebildete Carvacrol wird durch Auflösen in Kali, Fällen mit Säure und Destillation gereinigt. Es siedet bei 232 bis 232·5° (bei 236·5 bis 237°, wenn der ganze Quecksilberfaden im Dampf). Es ist in allen seinen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Oxycymol (Camphokreosot) identisch. Mit Dreifach- und Fünffach-Schwefelphosphor erzeugt es *Cymol* und *Thiocymol*. Auch das Carvol wird von Schwefelphosphor leicht angegriffen; die Reaction ist sogar ungemein lebhaft. Dreifach-Schwefelphosphor liefert fast nur Cymol; Fünffach-Schwefelphosphor erzeugt auffallenderweise fast nur Thiocymol. Das Cymol aus Carvol und aus Carvacrol giebt bei der Oxydation gewöhnliche Toluylsäure (Schmelzp. 175 bis 176°) und bei weiterer Oxydation Terephtalsäure. Das Thiocymol aus beiden Substanzen wurde sorgfältig mit dem aus Campher dargestellten verglichen. Es giebt dieselben charakteristischen Metallverbindungen. Das in Nadeln krystallisirende und in kaltem Alkohol schwer lösliche Quecksilbersalz schmolz bei 108·5 bis 109°. — Wie das Thymol (1) wird auch das Carvacrol beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid, wenn auch erst bei höherer Temperatur zersetzt. Es entweicht dabei reines Propylen, dessen Bromid bei 142° siedet, und der Rückstand liefert nach Behandlung mit schmelzendem Kali ein Kresol. — Bei Behandlung von Carvacrol mit Natrium und Kohlensäure entsteht eine mit der Thymotinsäure (2) isomere Säure, die *Carvacrotinsäure* $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(OH)(CO_2H)$. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, krystallisirt aus heißer Lösung in langen glatten Nadeln, sublimirt unverändert und schmilzt bei 133 bis 134°. Mit Eisenchlorid färbt sie sich blau. —

(1) Jahresber. f. 1869, 466; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1869, 510. —
(2) Jahresber. f. 1860, 292.

Durch oxydirende Agentien konnten aufser Oxalsäure weder aus Carvol noch aus Carvacrol wohlcharakterisirte Producte erhalten werden. — Wird das Carvacrol (Oxycymol) anhaltend mit Kalihydrat geschmolzen, so entstehen zwei Säuren, die den Säuren ähnlich sind, welche Flesch (1) durch Schmelzen der bei der Oxydation des Thiocymols entstehenden Sulfotoluylsäure mit Kali erhielt. — Bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid (1 Mol.) auf Oxycymol (4 Mol.) entsteht *Chlorcymol* (2) und ein bei hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung flüchtiger, fester und krystallisirbarer Phosphorsäureäther. Das Chlorcymol siedet bei 214° und liefert bei der Oxydation eine bei 184 bis 186° schmelzende *Monochlortoluylsäure*. — Die *Oxycymolsulfosäure* ist fest und krystallisirbar und auch ihre Salze krystallisiren zum Theil gut. Wird diese Sulfosäure mit Braunstein (oder chroms. Kalium) und verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so destilliren mit den Wasserdämpfen reichliche Mengen von *Thymochinon* über, das mit dem aus Thymol dargestellten (3) identisch ist.

Fr. Roderburg (4) hat Cymol nach der von Pott (5) angegebenen Methode, durch Verschmelzen der Sulfosäure mit Kali, in Oxycymol umgewandelt und dieses mit Schwefelphosphor destillirt. Neben gewöhnlichem Cymol entstand das von Flesch (s. u.) beschriebene *Thiocymol*. Roderburg hat ferner Cymolsulfosäurechlorid, welches bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf cymolsulfos. Kalium entsteht, mit Wasserstoff im status nascendi behandelt und so ein Cymolsulfhydrat erhalten, welches sich als identisch mit dem aus Campher dargestellten Thiocymol erwies. In der Cymolsulfosäure und in dem Oxy- und Thiocymol, die aus ihr erhalten werden können, nehmen demnach die unorganischen Gruppen denselben Ort ein, wie der Sauerstoff und der Schwefel in dem aus Campher direct darstellbaren Oxycymol und Thiocymol.

(1) Dieser Bericht: Sulfosäuren. — (2) Jahresber. f. 1871, 456. — (3) Jahresber. f. 1871, 587. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 669. — (5) Jahresber. f. 1869, 422.

A. P. Flesch (1) hat aus den Nebenproducten von der Darstellung des Cymols durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Campher (2) das *Thiocymol (Cymolsulfhydrat)* $C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)SH$ abgeschieden. Das Rohproduct wurde in starker Kalilauge gelöst und wurden die beigemengten Kohlenwasserstoffe entweder durch Destillation mit Wasserdampf oder durch Schütteln mit Aether entfernt. Das aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure abgeschiedene und rectificirte Thiocymol ist eine farblose, in Wasser unlösliche, bei 235 bis 236° siedende Flüssigkeit, die sich mit Alkohol in allen Verhältnissen mischt. Spec. Gew. bei 17·5° = 0·9975. Es besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, welcher etwas an Cymol erinnert, aber keine Aehnlichkeit mit dem unangenehmen Geruch der meisten organischen Schwefelverbindungen zeigt. Kocht man eine alkoholische Lösung von Thiocymol mit Quecksilberoxyd und filtrirt heifs ab, so scheiden sich beim Erkalten lange seideglänzende Nadeln der *Quecksilberverbindung* $(C_{10}H_{13}S)_2Hg$ aus, welche nach Fittica (s. u.) bei 109° schmilzt. Dieselbe Verbindung wird nach Flesch als krystallinischer weifser Niederschlag erhalten, wenn man zu der alkoholischen Lösung des Thiocymols eine verhältnifsmäfsig geringe Menge einer Quecksilberchloridlösung fügt. Giefst man umgekehrt in überschüssiges Quecksilberchlorid eine alkoholische Lösung von Thiocymol, so entsteht die weit leichter lösliche und weniger gut krystallisirende Verbindung $C_{10}H_{13}S . HgCl$. Die *Silberverbindung* $C_{10}H_{13}SAg$ entsteht als gelber, fein krystallinischer, auch in heifsem Alkohol sehr wenig löslicher Niederschlag durch Zusatz von salpeters. Silber zu überschüssiger alkoholischer Lösung von Thiocymol. Wird umgekehrt einer Lösung von Silbernitrat eine ungenügende Menge von Thiocymol in alkoholischer Lösung zugefügt, so entsteht ein weifser Niederschlag der Verbindung $C_{10}H_{13}SAg$, $AgNO_3$, die aus heifsem Alkohol in dünnen glänzenden Blätt-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 478. — (2) Jahresber. f. 1869, 422.

chen krystallisirt. Nach Fleischer und Kekulé (1) scheidet sich das bei überschüssigem Silbernitrat entstehende Doppelsalz zuerst als weifser gelatinöser Niederschlag aus, der sich bald in glänzende Blättchen umwandelt. Durch oxydirende Agentien, wie Chlor, Brom, Jod und Eisenchlorid, wird nach Flesch das Thiocymol zunächst in *Cymoldisulfid* $(C_{10}H_{13})_2S_2$ umgewandelt. Diese Oxydation wird, namentlich bei Anwesenheit von Ammoniak, schon durch den Sauerstoff der Luft hervorgebracht. Am leichtesten gewinnt man dieses Disulfid, indem man der alkalischen Lösung des Sulfhydrats Jod zufügt; es scheidet sich dann als schweres gelbliches Oel aus, das sich beim Destilliren theilweise zersetzt und durch starkes Abkühlen nicht erstarrt. Ein Gemenge von Cymolsulfid und Disulfid scheint bei der trockenen Destillation der Quecksilberverbindung des Thiocymols zu entstehen, wobei sich Quecksilber und Quecksilbersulfid abscheidet. Bei Behandlung von Thiocymol oder Cymoldisulfid mit Salpetersäure entsteht unter gleichzeitiger Oxydation der Propylgruppe Sulfotoluylsäure $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)(SO_3H)$ (2).

F. Fittica (3) hat durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Thymol das *Thymothiocymol* $C_{10}H_{14}S$ dargestellt. Es ist isomer mit dem von Flesch (s. o.) beschriebenen Thiocymol. Man gewinnt es am besten durch Erwärmen von Thymol mit so viel Dreifach-Schwefelphosphor als zur Bildung von phosphoriger Säure theoretisch nothwendig ist. Durch Fractioniren des Productes erhält man leicht reines Thymothiocymol, da fast kein Cymol bei dieser Reaction entsteht. Auch bei der Darstellung des Thymocymols (4) durch Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Thymol entsteht etwas Thymothiocymol, welches man durch Schütteln der bei 210 bis 240° siedenden Destillate mit Quecksilberoxyd, Auskochen mit Alkohol und Zersetzen der beim Verdunsten des Alkohols hinterbleibenden

(1) In der S. 429 mitgetheilten Abhandlung. — (2) Vgl. diesen Bericht: Sulfosäuren. — (3) Ann. Chem. **172**, 324; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 942. — (4) Dieser Bericht S. 361.

Quecksilberverbindung mit Schwefelwasserstoff erhält. Das Thymothiocymol ist eine fast farblose, bei 230 bis 231° siedende Flüssigkeit, welche bei — 20° nicht erstarrt und einen eigenthümlichen scharfen, doch keineswegs an die Mercaptane der Fettsäurereihe erinnernden Geruch besitzt. Spec. Gew. = 0·989. Die *Quecksilberverbindung* $(C_{10}H_{13}S)_2Hg$ bildet grünliche rhomboëdrische Krystalle, schmilzt bei 78° und ist in Alkohol ziemlich schwer löslich. Das *Bleisalz* $(C_{10}H_{13}S)_2Pb$ wird durch Fällen der alkoholischen Lösung des Thiocymols mit essigs. Blei erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Nadeln. Beim Eintröpfeln der alkoholischen Lösung des Thymothiocymols in eine solche von Silbernitrat entsteht ein gelblicher Niederschlag, der bald schmutzig weiſs wird, aber amorph bleibt. Durch Oxydation des Thymothiocymols mit Salpetersäure entsteht eine von der von Flesch (s. o.) erhaltenen Sulfotoluylsäure verschiedene Säure (1).

A. Bechler (2) hat das *Thiocymol (Cymolmercaptan)* $C_{10}H_{13}.SH$ durch Reduction von Cymolsulfosäurechlorid mit Zink und verdünnter Schwefelsäure erhalten. Das Chlorid war durch Behandlung von cymolsulfos. Kalium mit Phosphorsuperchlorid und die Cymolsulfosäure aus Camphercymol dargestellt. Das Campher-Thiocymol ist eine farblose, das Licht stark brechende, widerlich süſslich riechende Flüssigkeit, welche bei 233° siedet und ein spec. Gew. = 0·995 besitzt. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die *Quecksilberverbindung* $(C_{10}H_{13}S)_2Hg$ entsteht beim Eintragen von Quecksilberoxyd in das Mercaptan unter bedeutender, durch zeitweiliges Abkühlen zu mäſsigender Wärmeentwicklung. Sie krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln. Die *Bleiverbindung* $(C_{10}H_{13}S)_2Pb$ konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Sie ist gelb, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, aber sehr leicht löslich in Aether. Aus der ätherischen Lösung scheidet sie sich stets

(1) Vgl. diesen Bericht : Sulfosäuren. — (2) J. pr. Chem. [2] 8, 167.

wieder als Oel ab, das zu einer colophoniumartigen Masse erstarrt. Der *Thiocymolmethyläther* $C_{10}H_{13}.SCH_3$ entsteht beim Eintragen der berechneten Menge von Natrium in die ätherische Lösung von Thiocymol und Versetzen des Productes mit der nöthigen Menge von Methyljodid. Bei beiden Reactionen tritt Erwärmung ein und mufs daher gekühlt werden. Der Aether ist eine das Licht stark brechende, ziemlich unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei 244° siedet und ein spec. Gew. = 0·986 besitzt. Bei Behandlung mit Salpetersäure liefert das Thiocymol eine Sulfotoluylsäure (1). — Versetzt man die Lösung des Thiocymols in Natronlauge mit einer Lösung von übermangans. Kalium, so erwärmt sich anfangs die Flüssigkeit. Später erwärmt man auf dem Sandbade und fährt mit dem Zusatz von übermangans. Kalium fort, bis die Lösung deutlich grün gefärbt bleibt. Wird darauf bis zur Entfärbung der Lösung Schwefelsäure zugefügt, so scheidet sich auf der Oberfläche ein Oel ab, das beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse erstarrt, welche unlöslich ist in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Wird die von diesem Körper getrennte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt und dieser verdunstet, so hinterbleibt ein Oel, das unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol und Aether ist. Beim Erhitzen zersetzt es sich. In saurer Lösung ist die Einwirkung des übermangans. Kaliums noch heftiger. Auch durch Einwirkung von Brom auf Thiocymol konnten keine gut charakterisirten Verbindungen erhalten werden. — Leitet man die Dämpfe des Thiocymolmethyläthers über erhitzte Kupferdrehspäne und behandelt den dabei entstehenden Kohlenwasserstoff mit Salpetersäure, so erhält man eine in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Säure $C_6H_3(CH_3)_2(CO_2H)$, die in feinen weifsen Nadeln sublimirt. Der bei der Destillation dieser Säure mit Aetzkalk entstehende Kohlenwasserstoff liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure, aber keine Isophtalsäure. Auch Phtalsäure konnte in dem Reactionsproduct

(1) Dieser Bericht : Sulfosäuren.

nicht nachgewiesen werden. Bechler nimmt an, dafs doch Phtalsäure entstanden sei, die aber durch das Chromsäuregemisch weiter oxydirt worden sei (1). Aus diesen Versuchen schliefst Bechler, dafs in dem *Oxycymol* aus Campher die Hydroxylgruppe der Methylgruppe benachbart steht und dafs im *Thymol* die Hydroxylgruppe eine dem Propyl benachbarte Stellung einnimmt. Eine analoge Constitution käme den entsprechenden Thiocymolen zu.

P. Latschinoff (2) machte weitere Mittheilung über *Oxydiphenyl* $C_{12}H_9(OH)$ (3). Dasselbe entsteht beim Schmelzen von diphenylmonosulfos. Kalium mit Aetzkali und beim Erhitzen von oxydiphenylmonosulfos. Kalium neben oxydiphenyldisulfos. Kalium. Die frühere Angabe, wonach bei letzterer Reaction *Diphenol* $C_{12}H_8(OH)_2$ entstehe, ist demnach unrichtig; das früher angewandte oxydiphenylmonosulfos. Kalium enthielt Diphenol beigemengt. Das Oxydiphenyl bildet mikroskopische verfilzte Nadeln und ist in Weingeist von 40 Proc., Aether und Kalilauge leicht löslich. In siedenden Lösungen von kohlens. Alkalien löst es sich unverändert ohne Kohlensäureentwickelung. Eisenchlorid bringt keine Färbung hervor. In ammoniakalischer Lösung wird es von salpeters. Silber nicht angegriffen. Mit Bleizucker liefert es einen in Essigsäure unlöslichen Niederschlag. Es schmilzt bei 164 bis 165°, siedet unzersetzt bei 305 bis 308°, und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Das *Benzoyloxydiphenyl* $C_{12}H_9O(C_7H_5O)$ entsteht bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Oxydiphenyl und bildet in Weingeist und Aether schwer lösliche, in siedendem toluolhaltigem Benzol leicht lösliche längliche Tafeln mit einspringenden Winkeln. Schmelzp. 152°. Erwärmt man 3 Th. Oxydiphenyl mit 4 Th. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·2 gelinde, so entsteht Mono- und Dinitrooxydiphenyl. Bei Destillation des Productes mit Wasser-

(1) Nach Fittig (in der im Jahresber. f. 1869, 415 und 416 angeführten Abhandlung) wird Isophtalsäure auch bei 20stündigem Kochen mit Chromsäuregemisch nicht zerstört, dagegen die Phtalsäure weiter oxydirt. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 193 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1871, 457.

dampf geht blofs das *Mononitrooxydiphenyl* $C_{12}H_8(NO_2)OH$ über. Es krystallisirt in citrongelben Prismen oder Blättchen mit einspringenden Winkeln, schmilzt bei 67°, sublimirt von 110° an und ist leicht löslich in Aether und Weingeist. In Lösungen von kohlens. Alkalien löst es sich ohne Kohlensäureentwickelung und liefert unbeständige rothe Verbindungen, welche beim Trocknen, theilweise beim Lösen in Wasser Mononitrooxydiphenyl regeneriren. Der Kaliumverbindung wird ersteres selbst bei Gegenwart von Potasche durch Aether entzogen. Das *Dinitrooxydiphenyl* $C_{12}H_7(NO_2)_2OH$ krystallisirt in goldgelben Blättchen oder verlängerten Tafeln, welche bei 154° schmelzen und in Alkohol, Aether und Benzol schwer löslich sind. Beim Erwärmen mit Potaschelösung entsteht ein schwer lösliches *Kaliumsalz* $C_{12}H_7(NO_2)_2OK + 2H_2O$, das in ringförmig gewundenen Blättchen krystallisirt.

E. Lincke (1) hat durch Schmelzen von phenolparasulfos. Kalium mit Aetzkali ein *Diphenol (Diphenylalkohol)* $C_{12}H_{10}O_2$ erhalten, welches sehr wahrscheinlich identisch ist mit der von Griefs (2) durch Behandlung von Tetrazodiphenyl mit Wasser dargestellten Verbindung. Es ist verschieden von dem von Barth (3) durch Schmelzen von Phenol mit Kali erhaltenen Diphenol. Erhitzt man phenolparasulfos. Kalium mit wenigstens der doppelten Menge Aetzkali und etwas Wasser, so tritt nach einiger Zeit eine ziemlich lebhafte Reaction ein; es entwickelt sich Wasserstoff und die Masse färbt sich nach und nach gelblichbräunlich. Wenn sie die Consistenz eines dicken Syrups angenommen hat läfst man erkalten, löst in Wasser und säuert mit Schwefelsäure an, wobei sich Kohlensäure und schweflige Säure entwickelt und sich harzige Producte ausscheiden. Die *nicht* filtrirte, durch Kochen von den gelösten Gasen befreite Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt und das beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibende dickliche

(1) J. pr. Chem. [2] 8, 43. — (2) Jahresber. f. 1866, 461. — (3) Jahresber. f. 1870, 539.

Oel nach dem Trocknen destillirt. Das unterhalb 300° Uebergehende besteht hauptsächlich aus Phenol. Das oberhalb 300° übergehende rohe Diphenol erstarrt bald in der Vorlage krystallinisch. Die Menge desselben beträgt etwa 5 bis 6 Proc. der angewandten Phenolparasulfosäure. Bei Anwendung von phenolparasulfos. Natrium und Aetznatron ist die Ausbeute an Diphenol wesentlich besser. Es wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser und Sublimiren in einem Kohlensäurestrom rein erhalten und bildet dann weifse seideglänzende federartige Krystallaggregate. Aus Wasser krystallisirt es in feinen Nadeln oder kleinen, etwas breiten Prismen, welche nach Messungen von Siegert wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. Axenverhältnifs : a (Brachydiag.) : b (Makrodiag.) : c = 2·256 : 4·095 : 1. Comb. : ∞P . P . $\infty \bar{P} \infty$. $m \bar{P} \infty$. Es ist die Neigung von $\infty P : \infty P = 122^{0}35'$; $P : P = 154^{0}50'$. Die Messungen sind nur annähernd. Das Diphenol schmilzt bei 156 bis 158°, löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, schwer in kochendem, leicht in Alkohol und Aether. Es löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren wieder abgeschieden. Mit Bleiessig liefert es einen weifsen Niederschlag. Das Diphenol wird beim Ueberleiten seiner Dämpfe über erhitzten Zinkstaub nicht reducirt. Mit concentrirter Salpetersäure liefert es ein Nitroproduct, dessen Ammoniaksalz in langen Nadeln krystallisirt. Giefst man in eine Lösung von Diphenol in schwachem Weingeist Brom, so scheidet sich nach dem Erwärmen im Wasserbad ein flockiges Product aus, welches aus Alkohol in kleinen mikroskopischen Nadeln krystallisirt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Diphenol beim Erwärmen im Wasserbade schnell auf und es entsteht eine Sulfosäure, die beim Eintrocknen der wässerigen Lösung in krümlichen Massen hinterbleibt.

E. Paternò und M. Fileti (1) haben einige Derivate des

(1) Gazz. chim. ital. 1873, 121 u. 251; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 757 u. 1201 (Corresp.).

Benzylphenols (1) untersucht (2). Bei Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzylphenol entsteht der *Essigsäurebenzylphenoläther* $C_{13}H_{11} . C_2H_3O_2$. Er ist eine schwach gelblich gefärbte, das Licht stark brechende, bei 317° (corr.) unzersetzt siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·1043 bei 16°. Durch Wasser, Alkohol und Ammoniak wird er unter Bildung von Benzylphenol zersetzt. — Mit Benzoylchlorid liefert das Benzylphenol den *Benzoësäurebenzylphenoläther* $C_{13}H_{11} . C_7H_5O_2$, der aus Alkohol oder Benzin in dünnen triklinen Blättchen krystallisirt und bei 86° schmilzt. — Erwärmt man Benzylphenol mit Phosphorsuperchlorid auf dem Wasserbade, so entsteht neben einem chlorhaltigen Oel ($C_{13}H_{11}Cl$?) der *Phosphorsäurebenzylphenoläther* $(C_{13}H_{11})_3PO_4$. Durch Zersetzung des Productes mit Wasser und Behandlung mit wenig Aether erhält man den Phosphorsäureäther in weifsen, bei 93 bis 94° schmelzenden Krystallen, die wenig in Aether, leichter in Alkohol und Chloroform löslich sind. — Wird Benzylphenol mit $1^1/_2$ Th. concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht eine Sulfosäure. Sie selbst, sowie das Baryum-, Blei- und Kupfersalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden, doch weisen die Analysen darauf hin, dafs *Benzylphenoldisulfosäure* $C_{13}H_9(OH)(SO_3H)_2$ hierbei entsteht. — Bei Einwirkung von Kohlensäure und Natrium liefert das Benzylphenol eine geringe Menge von *Benzyloxybenzoësäure* C_6H_5-CH_2-$C_6H_3(OH)(CO_2H)$. Sie krystallisirt aus Wasser in kleinen farblosen Nadeln, löst sich leicht in Alkohol und Aether und schmilzt bei 139 bis 140°. Das *Silbersalz* ist ein weifser käsiger Niederschlag, der aus Wasser in kleinen Nadeln krystallisirt. — Mit überschüssigem Brom liefert in Schwefelkohlenstoff gelöstes Benzylphenol ein bei 175° schmelzendes Bromderivat, wahrscheinlich *Dibrombenzylphenol*, das in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, nicht in Alkohol und Aether löslich ist. Es ist ein gelbes amorphes Pulver. — Das Benzylphenol giebt keine Eisenreaction.

(1) Jahresber. f. 1871, 468; f. 1872, 405. — (2) Vgl. diesen Bericht S. 391.

Dianin (1) hat das Verhalten der beiden isomeren *Naphtole gegen Eisenchlorid* untersucht. Fügt man zu der wässerigen Lösung der Naphtole Eisenchlorid, so wird letzteres zu Chlorür reducirt, bis auf 2 Mol. Naphtol 1 Mol. Eisenchlorid verbraucht ist; alsdann färbt sich die Flüssigkeit rosaroth. Nach kurzem Stehen scheidet sich ein fester Körper aus. Die Reaction verläuft glatt nach der Gleichung :



$$2\,C_{10}H_8O - H_2 = C_{20}H_{14}O_2.$$

Die aus den zwei Naphtolen erhaltenen Körper sind isomer. Der aus α-Naphtol erhaltene bildet kleine farblose silberglänzende rhombische Blättchen und schmilzt bei 300°. Mit Eisenchlorid giebt er eine röthlich-violette Färbung, mit Salpetersäure einen violetten Niederschlag. Der isomere Körper aus β-Naphtol krystallisirt aus Alkohol bei langsamer Verdunstung in breiten vierseitigen unregelmäfsig zugeschärften Prismen und schmilzt bei 218°. Mit Eisenchlorid tritt eine grünliche Färbung ein, die beim Erwärmen in Roth und dann Braun übergeht. Salpetersäure giebt eine dunkelgrüne Färbung. Beide Isomere sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Chloroform und Benzol, lösen sich leicht in Alkohol, noch leichter in Aether. Sie lösen sich in Alkalien, geben aber nur sehr unbeständige Salze. Durch Reductionsmittel werden sie nicht verändert. Bei der Destillation liefern sie wieder die entsprechenden Naphtole.

Nach R. Biedermann (2) entstehen auf Zusatz von mit Eisessig verdünnter Salpetersäure zu in Eisessig gelöstem *α Naphtol* harzartige Producte. Die Reinigung derselben gelang nicht. Auch bei Versuchen, den *Essigsäure-α-Naphtoläther* (3) zu nitriren, wurden keine besseren Resultate erhalten.

G. Andreoni und R. Biedermann (4) erhielten beim Kochen des von Ihnen (5) beschriebenen Mononitroacetnaphtylamins mit conc. Natronlauge *Nitronaphtol* $C_{10}H_6(NO_2)(OH)$ (6). Dabei entwickelt sich Ammoniak :

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1252 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1119. — (3) Jahresber. f. 1869, 487. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 342. — (5) Dieser Bericht : Amine. — (6) Jahresber. f. 1870, 562.

$C_{10}H_6(NO_2) . NH(C_2H_3O) + 2 NaHO = C_{10}H_6(NO_2)ONa + C_2H_3O_2 . Na + NH_3$.
Wird, sobald die Ammoniakentwicklung nachgelassen hat, mit Säure versetzt, so scheidet sich das rohe Nitronaphtol als schmutzig-grüner Niederschlag aus. Bei Behandlung desselben mit kochendem Wasser hinterbleiben geringe Mengen einer harzartigen Substanz und beim Erkalten der wässerigen Lösung scheiden sich goldgelbe, zu Flocken vereinigte Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein sind. Das so erhaltene Nitronaphtol schmilzt bei 164°, löst sich in Alkohol und sehr leicht in Essigsäure. In einer späteren Mittheilung beschreibt Biedermann (1) die folgenden Salze desselben. Das *Kaliumsalz* $C_{10}H_6(NO_2)OK$ bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine, tief orangeroth gefärbte Krystalle, die leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Das *Natriumsalz* $C_{10}H_6(NO_2)ONa + 2 H_2O$ krystallisirt in carmoisinrothen feinen Nadeln. Nach dem Erhitzen auf 110° ist es wasserfrei und blauroth. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Das *Ammoniumsalz* ist in Wasser äufserst leicht löslich und bildet gelbrothe sternförmig gruppirte Krystalle. Beim Abdampfen der Lösung zersetzt es sich wieder in Ammoniak und Nitronaphtol. Das *Baryumsalz* $(C_{10}H_6(NO_2)O)_2Ba + H_2O$ krystallisirt in stark glänzenden dunkelrothen zugespitzten Nadeln, die einen blauen Dichroïsmus zeigen. Das *Calciumsalz* $(C_{10}H_6(NO_2)O)_2Ca + 3 H_2O$ bildet dunkelrothe feine verfilzte Nadeln, ist schwer in Alkohol, leicht in Wasser löslich. Das *Bleisalz* $(C_{10}H_6(NO_2)O)_2Pb$ ist ein scharlachrothes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Das *Silbersalz* $C_{10}H_6(NO_2)OAg$ ist ein carmoisinrothes Pulver, dessen Farbe sich am Licht ändert. Das *Quecksilberoxydulsalz* ist ein gelbrother Niederschlag.

R. Biedermann (2) erhielt bei Versuchen zur Darstellung von Monobromnaphtol das *Dibromnaphtol* $C_{10}H_6Br_2O$. Als nämlich in eine Lösung von α-Naphtol in der dreifachen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1117. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1119.

Menge Eisessig unter Abkühlen die für Monobromnaphtol berechnete Menge von Brom, das in der dreifachen Menge Eisessig gelöst war, nach und nach zugefügt wurde, schied sich das Dibromnaphtol in reichlicher Menge aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es farblose seideglänzende lange biegsame Nadeln, welche bei 111° schmelzen. Es liefert mit Basen krystallisirende Verbindungen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Es siedet nicht ohne Zersetzung. Bei Behandlung mit alkoholischer Kalilauge entsteht ein leicht veränderliches *Dioxynaphtol* (s. u.). Fügt man zu der Lösung des Dibromnaphtols in Eisessig die berechnete Menge mit Eisessig gemischter Salpetersäure, so entstehen bei plötzlicher Reaction harzige Körper. Durch öfteres Lösen in Alkali, Wiederfällen, Lösen in Alkohol u. s. w wurde schliefslich ein bei 120 bis 125° schmelzender Körper erhalten, dessen Bromgehalt auf ein *Dibromnitronaphtol* deutete.

E. Grimaux (1) hat Seine (2) Untersuchung über das *Dichlornaphthydrenglycol* fortgesetzt. Wird die wässerige Lösung desselben mit Zinkstaub destillirt, so bildet sich in glatter Reaction α-Naphtol (Schmelzp. 96°), das mit den Wasserdämpfen übergeht :



$$C_{10}H_8Cl_2(OH)_2 + H_2 = C_{10}H_7(OH) + 2\,HCl + H_2O.$$

Bei Einwirkung von Kalilauge oder Barytwasser liefert das Dichlornaphthydrenglycol sowohl bei Zutritt von Luft, als in einer Atmosphäre von Leuchtgas ein rothes, zerreibliches, unter 100° schmelzendes Harz, das in Wasser unlöslich ist und sich in Alkalien, Aether, Benzol und Alkohol löst. — Wird das Dichlornaphthydrenglycol 24 Stunden lang mit 30 Th. Wasser auf 150° erhitzt, so wird alles Chlor als Chlorwasserstoff ausgeschieden, indem es gröfstentheils in ein schwarzes brüchiges, bei 180° schmelzendes Harz übergeht. Wird die von dem Harz getrennte wässerige Lösung auf $^1/_6$ eingedampft, so scheidet sich beim Er-

(1) Compt. rend. **76**, 575; Bull. soc. chim. [2] **19**, 396. — (2) Jahresber. f. 1872, 423.

kalten ein Körper in feinen Nadeln aus, der *Oxynaphtol* oder *Naphtohydrochinon* $C_{10}H_6(OH)_2$ zu sein scheint. Da er sehr leicht veränderlich ist, mufs er rasch abfiltrirt, abgeprefst und im Vacuum getrocknet werden. Die Lösung desselben wird unter Abscheidung harzartiger Producte beim Verdampfen an der Luft roth. Auch die ätherische Lösung färbt sich beim Verdampfen, selbst im Kohlensäurestrom, allmählich und hinterläfst eine rothe Masse, der Krystalle beigemengt sind. Die Lösungen in Alkalien, kohlens. Alkalien, Kalkwasser und Barytwasser färben sich in Folge von Oxydation rasch roth. Sie werden durch Reductionsmittel, wie Zinkstaub und Traubenzucker, wieder entfärbt, aber bei nachherigem Schütteln mit Luft tritt die Färbung wieder ein. Wird die Lösung des Oxynaphtols mit Eisenchlorid versetzt, so scheiden sich gelbbraune Flocken aus, die sich in Alkalien mit rother Farbe lösen. Die rothe Lösung reducirt in der Kälte salpeters. Silber und beim Kochen die Kupferlösung. Beim Erwärmen färbt sich das Oxynaphtol schon unter 100° braun und verwandelt sich dann in ein schwarzes, bei 180° schmelzendes Harz.

J. Grabowski (1) hat durch *Einwirkung von Pyromellithsäure auf α-Naphtol* (2) die folgenden Verbindungen erhalten :

1) *Di-α-naphtolpyromellitheïnsäure* :



$$C_{10}H_6O_8 + 2\,C_{10}H_8O - 2\,H_2O = C_{30}H_{18}O_8.$$

2) *Tri-α-naphtolpyromellitheïnsäure* :



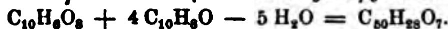
$$C_{10}H_6O_8 + 3\,C_{10}H_8O - 3\,H_2O = C_{40}H_{24}O_8.$$

3) *Tri-α-naphtolhemianhydridpyromellitheïnsäure* :



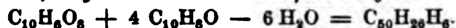
$$C_{10}H_6O_8 + 3\,C_{10}H_8O - 4\,H_2O = C_{40}H_{22}O_7.$$

4) *α-, β-* und *γ-Tetra-α-naphtolhemianhydridpyromellitheïnsäure* :



$$C_{10}H_6O_8 + 4\,C_{10}H_8O - 5\,H_2O = C_{50}H_{28}O_7.$$

5) *Pyromellitheïntetra-α-naphtolanhydrid* :



$$C_{10}H_6O_8 + 4\,C_{10}H_8O - 6\,H_2O = C_{50}H_{26}H_6.$$

Die *Di-α-naphtolpyromellitheïnsäure* hat Grabowski (2) schon früher als *saures Pyromellitheïn des Naphtols* beschrieben. —

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1065. — (2) Jahresber. f. 1872, 440.

Zur Darstellung des *Pyromellitheïntetra-α-naphtolanhydrids* $C_6H_2\left(\begin{matrix}COC_{10}H_6\\COC_{10}H_6\end{matrix}>O\right)_2$ erhitzt man im Oelbade in einem Kolben 1 Mol. Pyromellithsäure mit 4 Mol. Naphtol bis über 300°, so lange noch Wasserdämpfe entweichen. Die erhaltene pechartige schwarze Masse wird pulverisirt, mit Aceton ausgekocht und abfiltrirt. Nach dem Auswaschen mit Aceton bleibt auf dem Filter ein braungelber Niederschlag, der durch fractionirte Krystallisation aus heifsem Phenol und Auswaschen mit Aceton und Alkohol gereinigt wird. Man erhält so die Verbindung $C_{50}H_{26}O_6 + C_6H_5 . OH$ in kleinen glänzenden mikroskopischen Krystallen, die das Phenol bei 260° verliert. Das Anhydrid ist in Wasser, Aether, Benzol und Aceton unlöslich und schmilzt sehr hoch über 360° unter Zersetzung. — In der Mutterlauge der Verbindung $C_{50}H_{28}O_6 + C_6H_5 . OH$ ist das α- und β-*Pyromellitheïntetra-α-naphtolhemianhydrid* enthalten. Ersteres krystallisirt in feinen dünnen Blättchen, letzteres in sehr kleinen feinen Nadeln. Beide schmelzen über 360°, sind löslich in Phenol, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Benzol. Die aus Phenol krystallisirte α-Verbindung besitzt nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $2 C_{50}H_{28}O_7 + C_6H_5 . OH$; das Phenol entweicht beim Erhitzen auf 260°. Beide Isomere reagiren nicht mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid. — Das *γ-Pyromellitheïntetra-α-naphtolhemianhydrid* bildet sich zugleich mit dem Pyromellitheïntetra-α-naphtolanhydrid beim Erhitzen von Pyromellithsäure mit α-Naphtol bis 300°, aber auch bei niedriger Temperatur bei der Darstellung von verschiedenen anderen Verbindungen von Pyromellithsäure mit α-Naphtol. Bei Behandlung des Rohproductes mit Aceton geht es in Lösung und hinterbleibt beim Abdestilliren des Acetons. Nach dem Umkrystallisiren aus Aceton und Auswaschen mit Methylalkohol bildet es bräunliche körnige mikroskopische Krystalle, die nach dem Trocknen bei 150° die Zusammensetzung $C_{50}H_{28}O_7$ besitzen. Es schmilzt bei 265° und scheint dabei noch Wasser zu verlieren. In Acetylchlorid und Benzoylchlorid löst es sich unter Salzsäurebildung, wonach es Hydroxylgruppen zu ent-

halten scheint. — Zur Darstellung der *Tri-α-naphtolpyromellitheïnsäure* erhitzt man 3 Mol. α-Naphtol mit 1 Mol. Pyromellithsäure so lange auf 250°, als noch Wasser entweicht, destillirt hierauf das überschüssige Naphtol mit Wasserdämpfen ab, digerirt die braunschwarze Masse mit verdünnter Kalilauge, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Salzsäure. Der Niederschlag wird in Aether aufgenommen, dann wieder mit Kali behandelt und diese Operation so lange wiederholt, bis bei dem Ausziehen mit Aether keine braunschwarzen Flocken mehr zurückbleiben. Zuletzt wird die alkalische Lösung mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen und bei 120° getrocknet. Die Tri-α-naphtolpyromellitheïnsäure $C_{40}H_{24}O_8$ bildet ein ziegelbraunes Pulver, schmilzt bei 245° (?), erstarrt wieder bei 280 bis 300°, löst sich mit tiefgrüner Farbe in Alkalien und ist sehr leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Aether und Aceton. Mit Wasser kann sie einige Zeit, ohne dafs Zersetzung eintritt, gekocht werden. In Benzoylchlorid löst sie sich leicht unter Salzsäureentbindung. — Die *Tri-α-naphtolhemianhydridpyromellitheïnsäure*, sowie die vorige Verbindung entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Pyromellithsäure mit 3 Mol. α-Naphtol auf 280 bis 300°. Erstere wird durch fractionirte Fällung, Auswaschen mit Methylalkohol und Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt und bildet dann ein gelblich ziegelbraunes Pulver, das nach dem Trocknen bei 150° die Zusammensetzung $C_{40}H_{22}O_7$ besitzt. Sie löst sich ziemlich schwer in kaltem Methylalkohol, Aethylalkohol und Aether, aber leicht in warmem Methylalkohol und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in Methylalkohol in kleinen körnigen Krystallen ab. In Kalilauge löst sie sich mit blauer Farbe.

E. Schunck (1) stellte das *Methylalizarin* $C_{14}H_6(OH)(OCH_3)O_2$ dar durch mäfsiges Erhitzen von künstlichem Alizarin mit Methyljodid, Aetzkali und etwas Methylalkohol in zugeschmolzenen Röhren. Der zur Trockne gebrachte Röhreninhalt wurde succes-

(1) Chem. News **27**, 171.

sive mit Wasser, Alkohol und verdünnter Kalilauge behandelt, das so erhaltene Methylalizarinkalium mit Salzsäure zersetzt und das abgeschiedene Methylalizarin aus Alkohol umkrystallisirt. Es scheidet sich aus Alkohol in röthlichgelben Nadeln aus, die in Wasser fast unlöslich sind und sich in concentrirter Schwefelsäure leicht lösen. Es sublimirt in glänzenden gelben Nadeln. Durch Kalilauge wird es nicht zersetzt, aber beim Schmelzen mit Kali wieder in Alizarin übergeführt. Von letzterem unterscheidet es sich durch das Absorptionsspectrum der Lösung in Kalilauge und dadurch, dafs es gebeizte Leinwand nicht färbt. — In ähnlicher Weise wie die Methylverbindung hat Schunck auch das *Aethylalizarin* dargestellt.

Nach W. H. Perkin (1) krystallisirt das *Diacetylalizarin* $C_{18}H_{12}O_4$, welches man durch mehrstündiges Erhitzen von Alizarin mit Essigsäureanhydrid auf 160°, Behandlung des Productes mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält, in blafsgelben flachen Nadeln oder Blättern, die bei 160° schmelzen. Durch alkoholische Kalilauge wird es rasch unter Rückbildung von Alizarin zersetzt. Es ist in Alkohol und Eisessig viel löslicher als die isomere Diacetylanthraflavinsäure (s. u.). Das Diacetylalizarin wurde schon früher von Schrödter (2), Der es als gelbes amorphes Pulver beschreibt, dargestellt. — Beim Eintragen von Diacetylalizarin in Salpetersäure von 1·5 spec. Gew. und Eingiefsen der Lösung in Wasser erhält man nach Perkin (3) einen Körper, der aus Eisessig in Nadeln krystallisirt. Derselbe färbt Thonerdebeizen glänzend orangeroth und Eisenbeizen mit einem stark rothen Purpur. Er löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe und die Lösung giebt ein Spectrum mit beträchtlicher Absorption im Orange.

A. Faust (4) hat die mit dem Alizarin isomere *Frangulinsäure* $C_{14}H_8O_4$ (5) näher untersucht. Sie entsteht beim Kochen von Frangulin (6) mit Salzsäure, wobei das Frangulin in Zucker

(1) Chem. Soc. J. [2] **11**, 21. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 870. — (3) In der S. 450 angeführten Abhandlung. — (4) Ann. Chem. Pharm. **165**, 229. — (5) Jahresber. f. 1871 492. — (6) Dieser Bericht : Glucoside.

und Frangulinsäure zerfällt. Sie läfst sich auch direct aus der Faulbaumrinde darstellen. Zu diesem Zweck kocht man die Rinde etwa eine Stunde lang mit Wasser, versetzt darauf mit Aetznatron (etwa dem 20ten bis 30ten Theil von der angewandten Rinde), kocht noch einige Stunden lang, prefst nach dem Erkalten ab und übersättigt mit Salzsäure. Man kocht dann zweckmäfsig die Flüssigkeit noch einige Stunden, wobei sich die Frangulinsäure in zusammenhängenderen Massen abscheidet, die sich leichter auf dem Seihetuch sammeln lassen. Der gewaschene Niederschlag wird getrocknet, zerrieben und durch Kochen mit Alkohol erschöpft. Die alkoholische Lösung wird zuerst heifs mit Bleizucker ausgefällt, heifs von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt und darauf das Filtrat mit Bleiessig ausgefällt. Der durch Bleiessig erhaltene rothe Niederschlag von frangulins. Blei wird mit Alkohol abgewaschen, in Alkohol suspendirt und unter Erwärmen durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der kochend heifs abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die Frangulinsäure ab. Zur Reinigung derselben wiederholt man dieses Verfahren (Lösen in Alkohol, Fällen mit Bleizucker und Bleiessig) einigemal. Die so erhaltene Frangulinsäure wird zunächst zur Entfernung von Schwefel mit Benzin ausgekocht und dann öfters aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist sehr gering. Die aus Alkohol krystallisirte Frangulinsäure besitzt die Zusammensetzung $2 C_{14}H_8O_4 + H_2O$; das Wasser entweicht bei 180°. Sie krystallisirt beim Erkalten der Lösung in heifsem absolutem Alkohol in orangegelben bis braunen Nadeln, aus 90proc. Alkohol meist in quadratischen, mitunter ausgezackten Tafeln. Aus der kalt gesättigten Lösung in absolutem Alkohol scheidet sie sich bei langsamem Verdunsten meist in beiden Formen, in langen Nadeln und quadratischen Tafeln aus. Sie schmilzt bei 252 bis 254°, beginnt aber schon bei niedrigerer Temperatur zu sublimiren. Bei der Sublimation hinterbleibt viel Kohle. In heifsem Alkohol ist sie leicht löslich, ziemlich leicht in kaltem. In kaltem Wasser ist sie unlöslich; in kochendem löst sie sich etwas mit röthlicher Farbe. In kochender Alaunlösung ist sie eben-

falls unlöslich. In Kalilauge löst sie sich mit kirschrother Farbe. Diese Lösung wird beim Kochen mit Zinkstaub entfärbt, aber in Berührung mit Luft wird die farblose Flüssigkeit wieder roth. Durch Bleizucker wird die Frangulinsäure fast nicht gefällt. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbaryum einen rothen Niederschlag. Durch glühenden Zinkstaub wird die Frangulinsäure zu Anthracen reducirt. Die *Dibromfrangulinsäure* $C_{14}H_6Br_2O_4$ wird leicht erhalten, wenn man in die alkoholische Lösung der Frangulinsäure Brom im Ueberschusse tropft. Sie fällt dann als hellrothes Krystallpulver aus, das in kaltem Alkohol sehr schwer löslich ist. Die *Diacetylfrangulinsäure* $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$ entsteht beim Erhitzen von Frangulinsäure mit Acetylchlorid auf 130 bis 150° und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie löst sich in etwa 300 Th. kochendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten der heifsen Lösung fast vollständig wieder in messinggelben glänzenden Blättern aus, die unter dem Mikroskop fast rechtwinkelige vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche darstellen. Schmelzp. 184°. Aetzammoniak läfst sie Anfangs farblos; später tritt unter Rothfärbung allmählich Lösung ein. Durch Kalilauge wird sie zersetzt.

W. H. Perkin (1) hat die durch Sublimation und Umkrystallisation gereinigte *Anthraflavinsäure* (2) von Neuem analysirt und hierbei Zahlen erhalten, welche genau mit der früher von Ihm gegebenen Formel $C_{14}H_8O_4$ übereinstimmen. — Bei 4 bis 5stündigem Erhitzen von Anthraflavinsäure mit Essigsäureanhydrid auf 160° entsteht *Diacetylanthraflavinsäure* $C_{14}H_6O_2(C_2H_3O_2)_2$ (3), die sich beim Erkalten in Krystallen ausscheidet. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bildet sie blafsgelbe Krystalle. Sie schmilzt bei 228 bis 229° und läfst sich fast unzersetzt verdampfen. In Alkohol ist sie schwer löslich, mäfsig in kochendem Eisessig. Mit alkoholischer Kalilauge zersetzt sie sich

(1) Chem. Soc. J. [2] 11, 19. — (2) Jahresber. f. 1871, 490; f. 1872, 480. — (3) Jahresber. f. 1872, 481.

unter Rückbildung von Anthraflavinsäure. Sie löst sich in Schwefelsäure mit orangerother Farbe und Wasser fällt aus dieser Lösung, wie es scheint, Anthraflavinsäure. — Die *Dibenzoylanthraflavinsäure* $C_{14}H_6O_2(C_7H_5O_2)_2$, welche beim Kochen von Anthraflavinsäure mit Benzoylchlorid entsteht, bildet nach Reinigung durch Waschen mit Eisessig und Alkohol blafsgelbe Nadeln, die bei 275° schmelzen. Sie ist fast unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in kochendem Eisessig und krystallisirt aus letzterem in feinen Nadeln. Durch alkoholische Kalilauge wird sie langsam angegriffen. Gegen Schwefelsäure verhält sie sich wie die Acetylverbindung, doch löst sie sich schwieriger.

W. H. Perkin (1) hat aus dem künstlichen Alizarin des Handels eine von Ihm als *Anthrapurpurin* bezeichnete Verbindung $C_{14}H_8O_5$ abgeschieden, die als *Trioxyanthrachinon* $C_{14}H_5O_2(OH)_3$ zu betrachten ist. Zur Darstellung desselben löst man das Rohalizarin in verdünnter Sodalösung und schüttelt mit frisch gefälltem Thonerdehydrat, wobei das Alizarin gebunden wird und das Anthrapurpurin in Lösung bleibt. Die filtrirte Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt, mit Salzsäure angesäuert und das dabei ausfallende unreine Anthrapurpurin gewaschen und getrocknet. Nach 9 bis 10maligem Auskochen mit Alkohol, in dem es nur wenig löslich ist, und Umkrystallisiren aus Eisessig ist es annähernd rein. Zur weiteren Reinigung kocht man am Besten mit alkoholischer Natronlauge, bringt die entstandene schwer lösliche Natriumverbindung auf ein Filter und wäscht mit alkoholischer Natronlauge mehrmals aus. Aus der Lösung der Natriumverbindung in siedendem Wasser fällt man mit Chlorbaryum die Baryumverbindung. Letztere wird mit heifsem Wasser abgewaschen und durch Kochen mit Sodalösung zersetzt. Aus der abfiltrirten purpurfarbenen Lösung fällt man dann das Anthrapurpurin mit Salzsäure aus und krystallisirt den gewaschenen und getrockneten Niederschlag aus Eisessig um.

(1) Chem. Soc. J. [2] **11**, 425; J. pr. Chem. [2] **8**, 241; Monit. scientif. [3] **3**, 788; Am. Chemist (1873) **4**, 53; vorläuf. Mittheilung: Chem. Soc. J. [2] **10**, 659.

Aus Eisessig scheidet es sich in schwammartigen Massen ab, die aus mikroskopischen orangefarbenen Nadeln bestehen. In Wasser ist es sehr wenig löslich und kann der wässerigen Lösung durch Aether entzogen werden. In Alkohol und Aether ist es schwer löslich, etwas leichter in Eisessig. Beim Erhitzen schmilzt es und entwickelt dann unter starker Verkohlung orangefarbene Dämpfe, welche sich zu gelbrothen Blättern oder Nadeln verdichten. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert es Anthracen. Das Absorptionspectrum der Lösung des Anthrapurpurins in Aetzkali zeigt zwei Streifen an derselben Stelle wie die alkalische Alizarinlösung. Die Lösungen in kohlens. Alkalien zeigen sie schwächer. Die ammoniakalische Lösung scheint keine Streifen zu geben, ebenso die ätherische Lösung; durch letztere wird jedoch das Violett fast gänzlich absorbirt. Das Anthrapurpurin hat zu Beizen etwa dieselbe Verwandtschaft wie Alizarin. Die hervorgebrachten Farben sind den Alizarinfarben analog, indem Thonerdebeizen Roth hervorbringen, Eisenbeizen aber Purpur und Schwarz. Das Roth ist jedoch viel reiner und weniger bläulich als das Alizarinroth, während das Purpur und Schwarz intensiver ist. Der Seife und dem Licht widerstehen sie, wie die Alizarinfarben. Wird es zu Türkischroth benutzt, so erzeugt es sehr schöne Farben mit Scharlachton, welche sehr beständig sind. — Die *Metallverbindungen des Anthrapurpurins* sind mit Ausnahme der Alkaliverbindungen ganz oder nahezu in Wasser unlöslich. Die Lösungen in Kali- oder Natronlauge sind violett und werden beim Erhitzen blau. Das Anthrapurpurin löst sich auch in kohlens. Alkalien mit röthlicher Purpurfarbe und wird durch Kohlensäure wieder gefällt. Eine Lösung von doppeltkohlens. Natrium löst bei gelindem Erwärmen das Anthrapurpurin leichter auf als das Alizarin. Die Lösung des Anthrapurpurins giebt mit den Chloriden von Calcium, Magnesium, Strontium und Baryum purpurfarbene Niederschläge. Mit Thonerde giebt es einen rothen Lack. Wird die alkoholische Lösung des Anthrapurpurins mit essigs. Kupfer versetzt, so färbt sich die gelbe Lösung purpurn, welche Färbung von der unter gleichen Umstän-

den mit Alizarin hervorgebrachten nicht zu unterscheiden ist. Beim Kochen mit Alaun oder schwefels. Thonerde giebt das Anthrapurpurin keine Reaction, während das Purpurin eine nelkenfarbige fluorescirende Lösung giebt. In basisch schwefels. Thonerde löst sich das Anthrapurpurin zu einer orangenelkenbraun gefärbten Flüssigkeit, die keine Fluorescenz besitzt. Säuren fällen daraus den Farbstoff. — Das *Triacetylanthrapurpurin* $C_{14}H_5O_2(C_2H_3O_2)_3$ entsteht, wenn man Anthrapurpurin mit Essigsäureanhydrid 4 bis 5 Stunden lang unter Druck auf 150 bis 160° erhitzt. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bildet es schwach gelbe glitzernde Schuppen, die bei 220 bis 222° schmelzen. Es löst sich wenig in Alkohol, mäfsig in Eisessig. Durch Alkalien wird es beim Erwärmen zersetzt. Trägt man Triacetylpurpurin in kleinen Mengen nach und nach in Salpetersäure vom spec. Gew. 1·5 ein und giefst die ohne Gasentwicklung entstehende dunkelgelbe Lösung in Wasser, so scheidet sich ein lichtbrauner Niederschlag aus, der sich nach dem Auswaschen in Kalilauge mit rother Farbe löst. Diese Lösung giebt ein von Linien freies Absorptionsspectrum, zeigt aber beträchtliche Absorption im Orange und Violett. Säuren fällen daraus den Farbstoff als orangegelben Niederschlag. Dieser Körper färbt Thonerdebeizen orange und schwache Eisenbeizen röthlich purpurroth. — Das *Tribenzoylanthrapurpurin* $C_{14}H_5O_2(C_7H_5O_2)_3$ entsteht beim Kochen von Anthrapurpurin mit Benzoylchlorid und krystallisirt aus Eisessig in zu Rosetten vereinigten gelben oder bräunlichen Krystallen, die bei 183 bis 185° schmelzen. Durch alkoholische Kalilauge wird es zersetzt. — Erhitzt man eine ammoniakalische Lösung von Anthrapurpurin in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden lang auf 100°, so entsteht eine indigblaue Lösung und auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich ein dunkel purpurroth gefärbter Niederschlag aus, der sich in Ammoniak, kohlens. Natron mit blauer Farbe, in Aetzalkalien mit purpurrother Farbe löst. Dieser Körper färbt Thonerdebeizen purpurn und schwache Eisenbeizen indigblau. — Bei mehrstündigem Erhitzen von Anthrapurpurin mit Schwefelkohlenstoff und Brom am Rückflufskühler scheint

Dibromanthrapurpurin zu entstehen. — Gewöhnliche Salpetersäure wirkt beim Erwärmen heftig auf Anthrapurpurin unter Entwicklung einer grofsen Menge rother Dämpfe ein, indem Oxalsäure, eine Nitrosäure, aber keine Phtalsäure entsteht.

F. Grimm (1) machte Mittheilung über das *Phtaleïn des Hydrochinons* und über *Chinizarin* (2), welche beide beim Erhitzen von Hydrochinon und Phtalsäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 130 bis 140° entstehen. Die braunrothe dickflüssige Masse, die man beim Erhitzen von Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid mit Schwefelsäure erhält, wird beim Auskochen mit Wasser allmählich fest und krystallinisch. Behandelt man sie darauf mit absolutem Alkohol und verdünnt den alkoholischen Auszug mit Wasser, so schlägt sich zunächst wesentlich der Farbstoff nieder. Aus dem erwärmten Filtrat krystallisirt auf weiteren Zusatz von Wasser das Phtaleïn fast vollständig aus und kann durch wiederholtes Aufnehmen mit wenig Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Man erhält etwa 20 bis 25 Proc. der theoretischen Ausbeute. Aus mäfsig verdünntem Alkohol krystallisirt eine Verbindung des Phtaleïns mit Alkohol von der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_5 + C_2H_6O$. Beim Erhitzen derselben auf 100 bis 110° entweicht der Alkohol und es hinterbleibt das Phtaleïn $C_{20}H_{12}O_5$. Letzteres bildet sich nach der Gleichung :



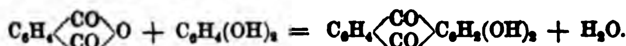
$$C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_6O_2 = C_{20}H_{12}O_5 + 2\,H_2O.$$

Das alkoholfreie Phtaleïn ist rein weifs, schmilzt bei 232 bis 234° (uncorr.) und erstarrt beim Erkalten zu einer gelblich gefärbten glasigen Masse. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich vollständig unter theilweiser Verkohlung und Bildung eines braunen öligen Destillates. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Aus heifsem Alkohol krystallisirt das Phtaleïn in weifsen verfilzten Nadeln mit 1 Mol. Alkohol; bei starker Verdünnung mit Wasser krystallisiren aber perlmutterglänzende Blättchen aus, die keinen Alkohol, sondern 1 Mol.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 506. — (2) Jahresber. f. 1871, 442.

Wasser enthalten, das sie bei 160 bis 180° verlieren. In Aether ist das Phtaleïn äufserst löslich und scheidet sich daraus immer nur harzig ab. Aus der Lösung in heifser Essigsäure krystallisiren beim Erkalten weifse sternförmig gruppirte Nadeln aus, denen wechselnde Mengen von Essigsäure hartnäckig anhaften. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Phtaleïn mit ziegelrother Farbe; Wasser scheidet es daraus unverändert wieder ab. Von verdünnter Kalilauge wird es mit violetter Farbe gelöst, die beim Eindampfen der Lösung verschwindet, beim Verdünnen mit Wasser aber wieder erscheint. Die alkalische Lösung kann längere Zeit, ohne sich zu verändern, gekocht werden. Säuren scheiden daraus das Phtaleïn wieder ab. Aus der violetten ammoniakalischen Lösung scheidet sich das Phtaleïn beim Austreiben des Ammoniaks durch Kochen unverändert ab. Kocht man die Lösung in wässeriger Kalilauge mit Zinkstaub, so wird sie entfärbt und Säuren fällen hernach ein schwach gelb gefärbtes Harz aus. Erwärmt man das Phtaleïn mit Acetylchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 110°, so entsteht eine aus Aether und Chloroform krystallisirende weifse *Acetylverbindung*, welche die Zusammensetzung $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$ zu besitzen scheint. — Zur Gewinnung des mit dem Alizarin isomeren *Chinizarins* zieht man das mit Wasser ausgekochte Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phtalsäure und Hydrochinon mit absolutem Alkohol aus und fällt mit Wasser, oder man behandelt mit Benzin (Siedep. 110 bis 120°), welches Chinizarin leicht, Phtaleïn nur wenig löst. Das Chinizarin, von dem man etwa 1 bis 2 Proc. der theoretischen Menge erhält, wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether gereinigt und hat dann die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_4$. Es krystallisirt aus Aether in gelbrothen Blättchen, aus Benzin und Alkohol in tief rothen Nadeln. Aus der alkoholischen Lösung fällt es beim Verdünnen mit Wasser in gelbrothen Flocken nieder, die beim Erwärmen auf 100 bis 110° dunkelroth und krystallinisch werden. Die Lösungen in Aether und Schwefelsäure zeigen eine grüngelbe Fluorescenz (Unterschied von Alizarin). Die ätherische Lösung ist im durchfallenden Licht bräunlichgelb. Die Lösung in

Schwefelsäure hat eine eigenthümlich violette Farbe, die beim Verdünnen in ein helles Zwiebelroth übergeht. Beim Erhitzen sublimirt das Chinizarin in heller oder dunkler gefärbten Nadeln und federförmigen Krystallen unter Zurücklassung einer glänzenden Kohle. Der Schmelzpunkt des sublimirten Chinizarins liegt bei 194 bis 195° (uncorr.), der aus Alkohol erhaltenen Krystalle constant bei 192 bis 193° (uncorr.). Mit Alkalien giebt das Chinizarin blaue Lösungen, welche einen schwachen Stich in's Violette zeigen. Die Lösungen in Ammoniak und namentlich die in kohlens. Alkalien zeigen eine mehr violette Färbung. Die Baryum- und Magnesiumverbindung ist blauviolett. Mit Thonerde liefert das Chinizarin einen violettrothen Lack. Die schwach alkalische Lösung giebt mit Eisenchlorid einen braunrothen, mit essigs. Blei einen mattrothen Niederschlag. Läfst man die alkalische Lösung einige Zeit stehen, so entfärbt sie sich und es scheidet sich ein blauvioletter bis schwarzer Niederschlag ab, der wieder mit blauer Farbe in Alkalien löslich ist und wahrscheinlich das betreffende Salz darstellt. In der Siedehitze wird die alkalische Lösung durch Zinkstaub entfärbt, nimmt aber in Berührung mit Luft äufserst rasch die ursprüngliche Farbe wieder an. Beim Ueberleiten der Dämpfe des Chinizarins über erhitzten Zinkstaub entsteht Anthracen. Danach bildet sich das Chinizarin aus Phtalsäureanhydrid und Hydrochinon nach dem Schema :



$$C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle O + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle C_6H_2(OH)_2 + H_2O.$$

Im Anschlufs an diese Abhandlung bemerkt A. Baeyer, dafs das Phtaleïn des Hydrochinons als $C_6H_4\left\langle{CO\text{-}C_6H_3(OH) \atop CO\text{-}C_6H_3(OH)}\right\rangle O$ zu betrachten sei. Er führt ferner an, dafs das Chinizarin gebeizten Kattun ähnlich wie Alizarin färbt und theilt eine von Kundt ausgeführte vergleichende Untersuchung der *Absorptionsspectren von Chinizarin und Alizarin* mit.

Aldehyde, Ketone, Chinone.

H. Bunte (1) veröffentlichte eine Untersuchung der von Ihm als *aldehydschwefligsaure Salze* bezeichneten, von Bertagnini (2) zuerst beobachteten Verbindungen der Aldehyde mit sauren schwefligsauren Salzen. Mendelejeff (3) hatte dieselben von einer der Aetherschwefelsäure analog constituirten aldehydschwefligen Säure abgeleitet, Erlenmeyer (4) sie dagegen, ausgehend von der Analogie der ameisensauren (HCOOMe) und sauren schwefligsauren (HSO_2OMe) Salze, als Salze wahrer Sulfosäuren betrachtet, welche aus den Aldehyden in ähnlicher Weise entstehen, wie Milchsäure aus Aldehyd und Ameisensäure. Der letzteren Ansicht standen nun die Versuche von Städel (5) entgegen, welcher die von Erlenmeyer für die aldehydschwefligsauren Salze in Anspruch genommene Constitution einer anderen, von Ihm (Städel) durch Einwirkung von schwefligsauren Alkalien auf Aethylidenchlorid erhaltene Klasse von Salzen zuschrieb. Bunte hat daher auch die Versuche von Städel sowie die denselben in ihren Ergebnissen widersprechenden Versuche von Kind (6) wiederholt. — 1) *Aldehydschwefligs. Salze.* Bunte hat ausschliefslich die aus *Aethylaldehyd* entstehenden Salze untersucht, welche sich wegen ihrer grofsen Löslichkeit nicht wie die aus den höheren Homologen oder den aromatischen Aldehyden, sondern nur durch Verdunsten der wässerigen Lösungen im Exsiccator oder Fällen derselben mit Alkohol darstellen lassen. *Aethylaldehydschwefligs. Kali* $C_2H_5SO_4K$. Man versetzt eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Kali unter Abkühlung mit Aldehyd, bis der Geruch desselben bleibt und verdunstet im Exsiccator, wodurch man mikroskopische harte, aus büschelförmig vereinigten Nadeln bestehende Krystalle erhält. Das trockene Salz sowie seine Lösung zersetzen sich bei 100°. Beim Kochen entweicht

(1) Ann. Chem. Pharm. **170**, 305. — (2) Jahresber. f. 1852, 615. — (3) Jahresber. f. 1858, 299. — (4) Verhandlungen des naturhistorisch-medicinischen Vereins zu Heidelberg 1867. — (5) Jahresber. f. 1868, 592. — (6) Jahresber. f. 1869, 349.

Aldehyd und schweflige Säure, schwefligs. Kali bleibt zurück. *Aethylaldehydschwefligs. Natron* $(C_2H_5SO_4Na)_2 + H_2O$. Wie das Kalisalz dargestellt. Fettglänzende Blättchen oder, durch Alkohol ausgefällt, atlasglänzende Nadeln. Die concentrirte wässerige Lösung nimmt allmählich saure Reaction an. *Aethylaldehydschwefligs. Baryt* $(C_2H_5SO_4)_2Ba$. Man versetzt wässerige schweflige Säure mit überschüssigem Aldehyd, neutralisirt mit Aetzbaryt und fällt mit Alkohol, oder man vertheilt kohlensauren Baryt in Wasser, leitet schweflige Säure ein und läfst von Zeit zu Zeit kleine Mengen Aldehyd zufliefsen Undeutlich krystallinische Schuppen. Das Salz verliert bei 100° Aldehyd und hinterläfst schwefelsauren Baryt. Die wässerige Lösung trübt sich an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von schwefelsaurem Baryt; beim Kochen scheidet sich schwefligsaurer Baryt ab, während Aldehyd und schweflige Säure entweichen. Auch durch Barytwasser und kohlensaures Natron wird das Salz zersetzt, aber nicht durch Kohlensäure und schweflige Säure. *Aethylaldehydschwefligs. Ammoniak* $C_2H_7NO_3S$, also 1 Mol. Wasser weniger enthaltend, als dem Ammoniumsalz der Aldehydschwefligsäure entsprechen würde. Bildet wie das Kalisalz erhalten sehr lösliche kleine Nadeln. Es unterscheidet sich von der isomeren, von Redtenbacher (1) durch Behandlung einer weingeistigen Aldehydammoniaklösung mit schwefliger Säure erhaltenen Verbindung durch geringere Löslichkeit (2) (es löst sich bei 16° in etwa 6 Theilen, die Verbindung Redtenbacher's in 1·5 Theilen Wasser) sowie durch gröfsere Beständigkeit bei 100° (3) und ist aufserdem isomer mit *Taurin* und mit dem *Isotaurin* von Kind (4). — 2) Einwirkung des schwefligsauren Natrons auf *Aethylidenchlorid* bei 140°. Die Versuche wurden genau nach den Angaben von Kind unter Anwendung

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 918. — (2) Dieselbe wurde durch Abdampfen mit Salzsäure und Wägen des zurückbleibenden Salmiaks bestimmt. — (3) Innerhalb 48 Stunden verlor die Verbindung Redtenbacher's 78 Proc. ihres Gewichts und hinterliefs ein braunes Harz; die Verbindung Bunte's verlor fast Nichts und färbte sich kaum gelb. — (4) Jahresber. f. 1870, 781.

eines völlig reinen, bei 57·5° siedenden Aethylidenchlorids ausgeführt. Es wurde, entgegen den Angaben Städel's, bei 24stündigem Erhitzen auf 140° und selbst 200° keine Verharzung und nur in einem Falle eine schwache Bräunung beobachtet. Beim Eindampfen des Röhreninhalts mit Schwefelsäure fiel ein Geruch nach Aldehyd auf, welcher auch durch Abdampfen in einer Retorte und Untersuchung des Destillats nachgewiesen werden konnte. Aus dem mit kohlensaurem Natron neutralisirten Rückstand wurde durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol eine reichliche Menge des von Kind beschriebenen *α-chloräthylsulfosauren* Natrons ausgezogen, entstanden nach der Gleichung :



$$CH_3\text{-}CHCl_2 + Na_2SO_3 = CH_3\text{-}CHCl\text{-}SO_3Na + NaCl.$$

Der Rückstand mufste die in Alkohol unlöslichen Natronsalze der Oxyäthylidensulfosäure und Aethylidensulfosäure Städel's enthalten; in der That enthielt er etwas organische Substanz, aber nach dem Eintrocknen mit Schwefelsäure konnte ihm durch Alkohol nur noch eine kleine Menge einer Säure entzogen werden, welche sich durch die Analyse ihres Barytsalzes als ein Rest von α-Chloräthylsulfosäure auswies. — Das Auftreten von Aldehyd beim Eindampfen des Röhreninhalts mit Schwefelsäure führte Bunte auf die Vermuthung, dafs ein Theil des α-chloräthylsulfosauren Natrons einer secundären Zersetzung unter Bildung von aldehydschwefligsaurem Natron unterliege :



$$CH_3\text{-}CHCl\text{-}SO_3Na + H_2O = CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}SO_3Na + HCl.$$

In Uebereinstimmung hiermit reagirte der Röhreninhalt sauer, gab beim Kochen mit Kali gelbes Aldehydharz und bei Destillation mit Natron reichliche Mengen von Aldehyd, welcher durch Ueberführung in Essigsäure (vermittelst Silberoxyd) und Analyse des Barytsalzes derselben identificirt wurde. Zur weiteren Prüfung jener Vermuthung wurde α-chloräthylsulfosaures Natron mit der 20fachen Menge Wasser 24 Stunden lang auf 140° erhitzt : der Röhreninhalt zeigte die vorhin angeführten Reactionen. Ein Gegenversuch ergab, dafs α-chloräthylsulfosaures Natron

durch Kochen mit Kalilauge kein Aldehydharz gab (1). — 3) Einwirkung des schwefligsauren Natrons auf Aethylidenchlorid beim Kochen am aufsteigenden Kühler (nach Städel). Der gröfste Theil (70 Proc.) des Aethylidenchlorids blieb bei 30stündigem Kochen unangegriffen. Aus den Reactionsproducten konnte nur α-chloräthylsulfosaures Natron, aber keines der Salze Städel's isolirt werden. Die Reaction war also wie bei 2) verlaufen. Dasselbe Resultat wurde mit Aethylidenbromid erhalten, das seines höheren Siedepunkts wegen Vorzüge zu haben schien. — Trotz dieser negativen Resultate, welche die Angaben von Städel als irrig erscheinen lassen, glaubt Bunte (bezüglich Dessen weiterer theoretischer Betrachtungen wir auf das Original verweisen müssen) zwischen der Formel von Mendelejeff und von Erlenmeyer für die aldehydschwefligsauren Salze nicht eher entscheiden zu dürfen, bevor es gelingt, aus dem α-chlor- oder bromäthylsulfosauren Natron ein von dem aldehydschwefligsauren Salz verschiedenes (?) und beständiges α-oxyäthylsulfosaures Salz darzustellen. — Bunte versuchte noch aus der α-Chloräthylsulfosäure eine Disulfosäure darzustellen, doch gelang diefs weder durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die freie Säure, noch durch Kochen ihres Natronsalzes mit schwefligsaurem Natron (2).

F. Urech (3) hat Seine (4) Untersuchung über die Anlagerung von Cyanwasserstoff und Cyansäure an Aceton nun auch auf den Acetaldehyd ausgedehnt und so *Cyanderivate des Acetaldehyds* erhalten. Dampft man gleiche Moleküle Aldehydammoniak, Cyankalium und cyansaures Kalium mit Salzsäure ein, so scheidet sich hauptsächlich Chlorkalium aus; ätherhaltiger Alkohol entzieht der Reactionsmasse einen braunen Syrup,

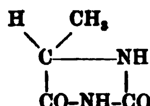
(1) Einen analogen Fall hat Böhler (Jahresber. f. 1868, 610) beim Chlorobenzol beobachtet, welches mit schwefligs. Salz benzylaldehydschwefligs. Salz und nur wenig einer beständigen Sulfosäure (wahrscheinlich C_6H_5-CHCl-SO_3H) gab. — (2) Die hierfür aufgestellte Gleichung ist unrichtig und soll wohl



$$C_2H_4ClSO_3Na + Na_2SO_3 + H_2O = C_2H_5SO_4Na + NaCl + NaSO_3H$$

heifsen. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1118. — (4) Jahresber. f. 1872, 457.

in dem sich erst nach längerem Stehen kleine Warzen bilden. Daraus wurden durch die Reinigung durchsichtige Krystalle oder drusenartige weifse Krusten erhalten, welche beide an der Luft sehr schnell 13·61 Proc. Krystallwasser verloren und trocken die Zusammensetzung $C_4H_6N_2O_2$ besafsen (der Wassergehalt entspricht 1 Mol. H_2O). Diefs ist die Formel des (dem Acetonylharnstoff entsprechenden) *Lactylharnstoffs*. Von der von Urech (1) aus Alanin und Kaliumcyanat erhaltenen Verbindung von gleicher Zusammensetzung unterscheidet sich die hier erhaltene durch ihren Wassergehalt und den Schmelzpunkt 145° (dort wurde er bei 125° beobachtet). Nach seiner Entstehung und seiner Spaltung durch Salzsäure, welche, in Uebereinstimmung mit dem Verhalten der früher beobachteten Verbindung, als Producte Kohlensäure, Chlorammonium (die Hälfte des Stickstoffs enthaltend) und Alaninchlorwasserstoff gab, giebt Urech dem Lactylharnstoff die Formel :



und die Bildungsgleichung :



$$C_3H_7NO + KCN + KOCN + 3\,HCl = 2\,KCl + NH_4Cl + C_4H_6N_2O_2.$$

Der Versuch, aus Aldehydammoniak durch nascirenden Cyanwasserstoff ein dem Diacetoncyanhydrin (2) entsprechendes Aldehydderivat zu erhalten, führte nicht zu einem solchen, sondern zu einer Verbindung $C_6H_9N_3$. Zur Darstellung derselben läfst man 3 Mol. concentrirte Salzsäure in sehr feinem, durch ein Gebläse hervorgebrachtem Strahle (selbst langsames Zutropfen bewirkt die Entstehung brauner schmieriger Substanzen) in ein breiiges, in beständiger Bewegung gehaltenes Gemisch von 1 Mol. gepulvertem reinem Cyankalium mit 1 Mol. Aldehydammoniak und etwas Wasser fliefsen, während man

(1) Dieser Bericht bei Lacturaminsäure. — (2) Jahresber. f. 1871, 530; f. 1872, 458.

durch kaltes Wasser kühlt. Die vom ausgeschiedenen Chlorkalium abgegossene gelbe klare Flüssigkeit erstarrt bald zu einer Krystallmasse, welche man nach der Trennung von anorganischen Beimengungen mittelst Aether und vorsichtigem Abwaschen mit kaltem Wasser in Form rein weißer Nadeln erhält. Die so erhaltene Verbindung $C_6H_9N_3$ ist ohne Reaction auf Lackmus, von bitterlichem Geschmack und schmilzt bei 67 bis 68°. Silbernitrat fällt aus ihrer wässerigen Lösung 2 AgCN in feinen, oft makroskopischen Nadeln, während Geruch nach Aldehyd auftritt (ammoniakalisch gemacht giebt das noch überschüssiges Silbernitrat enthaltende Filtrat Silberspiegel). Das Filtrat enthält ferner 11 Proc. N, entsprechend 1 Mol. NH_3, in der Form von Ammoniaksalz. — Säuren spalten aus der Verbindung Blausäure und Aldehyd ab, bei stärkerer Einwirkung im zugeschmolzenen Rohr dagegen entstehen Alanin und Ammoniumsalz; die Quantität des ersteren entspricht etwa 1 Mol. (ber. 72 Proc., gef. 65 Proc.), die des letzteren 2 Atomen Stickstoff [ber. 22·76 Proc. N; gef. 20·8 Proc. (1)]. Urech discutirt die Constitutionsformel der nach der Gleichung :



$$2\,C_2H_7NO + 2\,KCN + 3\,HCl = 2\,KCl + NH_4Cl + 2\,H_2O + C_6H_9N_3.$$

entstehenden Verbindung, für deren Aufstellung die beschriebenen Zersetzungen noch nicht genügende Anhaltspunkte bieten; Er vergleicht die neue Verbindung mit dem bei der Einwirkung von fertiger Cyanwasserstoffsäure auf Aldehydammoniak von A. und H. Strecker aufgefundenen Hydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4$ und der noch unbenannten Base $C_9H_{15}N_5$, von denen ersteres mit Silbernitrat ebenfalls Cyansilber und Aldehyd gebe (2).

E. Mulder (3) veröffentlichte Seine Versuche über die Einwirkung von *trisulfocarbonsaurem* und *sulfocarbaminsaurem Ammoniak* auf *Aldehyde* und *Aceton* im Zusammenhange. Wir berichten hier nur über Dasjenige, was nicht schon in den frü-

(1) Urech sagt freilich : die Versuche „ergaben eine *Salmiakmenge* von 20·8 Proc.“ — (2) Jahresber. f. 1854, 437. — (3) Ann. Chem. Pharm. 168, 228; Chem. Centr. 1873, 621.

heren Berichten (1) enthalten ist. — *Oxysulfocarbaminsaures Ammoniak* NH_2, CS, HO, NH_3 scheidet sich als farbloser Körper ab beim Einleiten von Kohlenoxysulfid in Alkohol, welcher theilweise mit Ammoniak gesättigt ist. Es ist in Wasser löslich; die concentrirte Lösung wird durch Salzsäure selbst bei Abkühlung unter Gasentwicklung zersetzt. Die Lösung giebt mit Eisenchlorid anfangs eine rothe Flüssigkeit, bei Zufügung eines Ueberschusses einen blaſsrothen Niederschlag, mit essigsaurem Blei einen farblosen gallertartigen, später schwarzen, mit schwefelsaurem Kupfer einen farblosen, beim Erwärmen sich schwärzenden, mit salpetersaurem Uranoxyd einen blaſsgelben, im Ueberschuſs des Uransalzes löslichen Niederschlag, mit Baryumchlorid erst beim Erwärmen einen Niederschlag. — Sulfocarbaminsaures Ammoniak und Acetaldehyd geben *Carbothialdin*. Mulder betrachtet dasselbe als *sulfocarbaminsaures Diäthylidenammonium* NH_2-CS-S-N(CH-CH_3)$_2$ während Hlasiwetz (2) die Formel (NH_2-CS)$_2$C(CH_3)$_2$ giebt. Zersetzt man Carbothialdin mit Kali, fügt Salmiak zu, dampft ein und fällt mit Cuprosulfat, so entsteht Cuprorhodanid, dessen Quantität der Bildungsgleichung :



$$C_6H_{10}N_2S_2 + 2\,H_2O = CNSH,\ NH_3 + H_2S + 2\,C_2H_4O$$

entspricht. — Sulfocarbaminsaures Ammoniak mit *Benzaldehyd* zusammengebracht giebt farblose, sternförmig gruppirte Krystalle oder, wenn man nicht zu viel Benzaldehyd angewendet, eine vollständig erstarrende krystallisirte Masse, welche man durch Flieſspapier vom überschüssigen Benzaldehyd befreit. Dieser Körper ist *sulfocarbaminsaures Dibenzylidenammonium* NH_2-CS-SN(C_7H_6)$_2$ und stimmt in allen Eigenschaften mit dem Körper überein, welchen Quadrat (3) aus Schwefelkohlenstoff, Benzaldehyd und wässerigem Ammoniak erhielt. Seine alkoholische Lösung giebt im Allgemeinen die Reactionen des sulfocarbaminsauren Ammoniaks. Mit Kali u. s. w. wie das

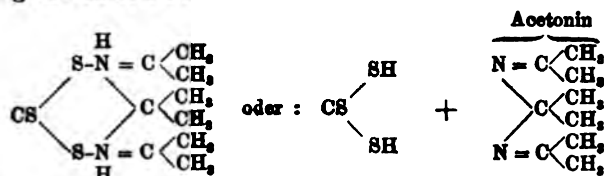
(1) Jahresber. f. 1867, 396; f. 1868, 649; f. 1869, 627. — (2) Dieser Bericht bei Sulfocarbaminsäurederivate. — (3) Jahresber. f. 1849, 433.

Carbothialdin zersetzt, giebt es eine Quantität Rhodankupfer, welche der Gleichung :



$$C_{18}H_{14}N_2S_2 + 2\,H_2O = CNSH,\,NH_3 + H_2S + 2\,C_7H_6O$$

entspricht, die 20·3 Proc. Rhodan fordert, während die Formel C_7H_6, CNS, welche Quadrat Seinem Körper beilegt, 39·4 Proc. Rhodan fordert. — Dem durch Einwirkung von trisulfocarbonsauren Ammoniak auf Aceton entstehenden *trisulfocarbonsauren Acetonin* giebt Mulder die Structurformel :



Beim Erhitzen mit Eisenchlorid giebt es die Rhodanreaction; beim Zersetzen mit Kali giebt 1 Mol. der Verbindung 1 Mol. Rhodanwasserstoff. — Oxysulfocarbaminsaures sowie carbaminsaures Ammoniak wirkt auf Aceton *nicht* ein; ebenso wirkt auch sulfocarbaminsaures Ammoniak nicht auf alle Ketone ein, z. B. nicht auf Benzophenon.

H. Schiff (1) hat die Reaction der *Aldehyde auf* natürliches *Coniin* studirt. Dieselbe findet nach der Gleichung :



$$2\,C_8H_{14}\,.\,NH + C_nH_mO = H_2O + (C_8H_{14}\,.\,N)_2C_nH_m$$

statt, aber die Reinigung der Producte wird durch die unerwartete gleichzeitig stattfindende Condensation der Aldehyde erschwert. Die Aldehydderivate des Coniins haben keine oder nur sehr schwach ausgesprochene basische Eigenschaften.

Monochloracetal erhält man nach E. Paternò und G. Mazzara (2) am besten durch 7 bis 8stündiges Kochen des bei 130 bis 150° siedenden Antheils des rohen *Dichloräthers* mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols und Fractioniren des

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 148; vgl. Jahresber. f. 1871, 956. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1202 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1873, 254. Aus Dichloräther durch verdünntes alkoholisches Kali ein Molekül Salzsäure abzuscheiden, gelang nicht.

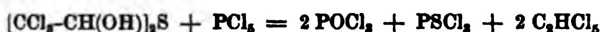
durch Wasser abgeschiedenen Oeles. Reines *Monochloracetal* ist von angenehmem Geruch, süfslichem und brennendem Geschmack, siedet corr. bei 156·8° und hat das spec. Gew. 1·0418 bei 0°, 0·9315 bei 100°; es zersetzt sich beim Kochen mit Zinkpulver vollständig unter Bildung von Aethylchlorid und Alkohol.

H. Schiff (1) beschreibt ein eigenthümliches *Condensationsproduct des Glyoxals* von der Formel $C_{12}H_{14}O_{13} = 6\,C_2H_2O_2 + H_2O$. Man erhält es als blendend weifses Pulver vom Aussehen des Stärkemehls, wenn man eine essigs. Lösung von Glyoxal mit etwas Salzsäure einige Tage in gelinder Wärme stehen läfst. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum löslich und überhaupt von grofser Widerstandsfähigkeit. Später (2) hat Schiff ein Acetylderivat $C_{12}H_{13}(C_2H_3O)O_{13}$ und ein Benzoylderivat $C_{12}H_{13}(C_7H_5O)O_{13}$ dargestellt und damit bewiesen, dafs die Verbindung die Function eines einsäurigen Alkohols besitzt.

E. Paternò und A. Oglialoro (3) liefsen, in der Absicht ein Sulfochloral darzustellen, *Schwefelwasserstoff auf wasserfreies Chloral* unter verschiedenen Bedingungen einwirken, erhielten jedoch hierbei statt der Verbindung von Byasson (4) stets den von Hagemann (5) beschriebenen Körper $[CCl_3\text{-}CH(OH)]_2S$. Derselbe ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Chloroform, besonders kaltem, welches jedoch leicht übersättigte Lösungen giebt. Die Verbindung schmilzt bei 128° und siedet unter einiger Zersetzung zwischen 100 und 115°; frisch krystallisirt ist sie fast geruchlos, eine Zeit lang der Luft ausgesetzt riecht sie nach Mercaptan. Sie löst sich nicht in kalter Schwefelsäure; beim Erwärmen destillirt Chloral. Die gleiche Zersetzung bewirkt unter Schwefelwasserstoffentwicklung Phosphoroxychlorid; beim Abdestilliren geht ein constant bei 102 bis 105° siedendes Gemisch gleicher Moleküle Chloral und Phosphoroxychlorid über (6). Beim Erwärmen mit Phosphorperchlorid entweicht

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 143. — (2) Ebendaselbst 1203. — (3) Gazz. chim. ital. 1878, 588. — (4) Jahresber. f. 1872, 442. — (5) Daselbst 443. — (6) Eine Flüssigkeit von gleichen Eigenschaften wurde durch directes Mischen der Componenten erhalten.

Salzsäure : aus dem Rückstande fällt Wasser ein Oel, welches bei der Destillation mit Wasserdampf unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelwasserstoff *Pentachloräthan* liefert. Man kann die Reaction durch die Gleichung



$$[CCl_3\text{-}CH(OH)]_2S + PCl_5 = 2\,POCl_3 + PSCl_3 + 2\,C_2HCl_5$$

ausdrücken. Phosphorpentasulfid scheint ohne Einwirkung zu sein. — Auf Chloral wirkt Phosphorpentasulfid beim Erwärmen am Rückflufskühler nicht ein. Bei 160 bis 170° entsteht unter reichlicher Salzsäureabspaltung neben anderen Producten hauptsächlich *Trichloräthylen* C_2HCl_3, welches, aus dem bei 84 bis 93° siedenden Antheil des Reactionsproductes durch Behandeln mit Wasser abgeschieden und getrocknet, bei 87 bis 88° siedet. Es verbindet sich direct mit 1 Mol. Brom, giebt, mit Antimonpentachlorid behandelt, bei 158° siedendes Pentachloräthan, mit alkoholischer Kalilauge die bei 125 bis 127° siedende Verbindung $CCl_2{=}CH\,.\,OC_2H_5$. Das auf diesem Wege, der sich zu seiner Darstellung empfiehlt, erhaltene Trichloräthylen ist also mit dem Monochloracetylenchlorid von Berthelot und Jungfleisch (1) und von Paternò und Pisati (2) identisch.

J. Grabowski (3) macht darauf aufmerksam, dafs entgegen den bisherigen Annahmen *Chloral* sich sehr leicht *mit Schwefelsäure* verbindet. Mit rauchender Säure erstarrt es sogleich oder nach kurzer Zeit zu einer festen, weifsen, aus ziemlich grofsen Krystallen bestehenden Masse, welche aus Aether unverändert in Nadeln krystallisirt. Die Formel der Verbindung ist $C_8H_6Cl_{12}O_{11}S_2 = 2\,SO_2(OCH(OH)CCl_3)_2 - H_2O$. Von kaltem Wasser wird sie nicht verändert, von warmem dagegen und noch leichter durch Kalilauge zersetzt, unter Abspaltung von Schwefelsäure und Chloral oder Zersetzungsproducten desselben. Beim Erhitzen schmilzt der Körper zu einer Flüssigkeit, die sich in zwei Schichten trennt, deren obere Chloral, deren untere Schwefelsäure zu sein scheint; bei stärkerem Erhitzen entwickelt

(1) Jahresber. f. 1869, 386. — (2) Jahresber. f. 1871, 508. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 225.

sich Salzsäure und nach dem Erkalten erstarrt die obere Schicht, die *Chloralid* zu sein scheint. Ein anderer Körper von noch nicht ermittelter Zusammensetzung entsteht beim Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in Chloral. Er krystallisirt aus Alkohol wie es scheint unzersetzt, wird von kaltem Wasser nicht zersetzt, wohl aber von warmem sowie von Kalilauge. Beim Erhitzen verhält sich die Verbindung ähnlich wie die vorige, giebt aber zuletzt ein Oel, das nicht erstarrt und von Wasser nicht verändert wird.

O. Wallach (1) hat Seine Versuche über die Einwirkung von *Cyankalium auf Chloral* (2), welche in der Absicht angestellt waren, Chloratome im Chloral eventuell durch Cyan zu ersetzen, wieder aufgenommen und theilt über die erhaltenen Resultate Folgendes mit. Trägt man 1 Mol. Cyankalium allmählich in eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Chloralhydrat ein oder fügt man zu 1 Mol. Cyankalium, welches sich unter absolutem Alkohol befindet, 1 Mol. Chloralhydrat, so tritt heftiges Aufkochen der Masse ein, während Ströme von Blausäure entweichen. Während des Erkaltens krystallisiren gewöhnlich schon glänzende Blätter heraus, welche sich auf Zusatz von Wasser lösen, während sich als Hauptproduct ein schweres Oel abscheidet. Von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und getrocknet destillirte dasselbe gröfstentheils zwischen 150 und 170°, die höher siedenden Antheile zersetzten sich unter Salzsäureabspaltung. Nach mehrmaligem Fractioniren stellte sich der Siedepunkt auf 154 bis 157° und nach wiederholtem Durchschütteln mit Wasser und Destillation mit Wasserdampf, mit welchem die Substanz sehr leicht flüchtig ist, auf 156 bis 157°. Die Analyse erwies die Zusammensetzung des *Dichloressigsäureäthyläthers*. Die Ausbeute an demselben ist so bedeutend, dafs die angegebene Methode als ergiebigste Darstellungsweise gelten mufs. Der reine trockene Aether zeigte sich (entgegen sonst gemachten Angaben) ganz beständig; kurze Zeit mit concentrirter

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 114. — (2) Ebendaselbst 1872, 256.

HCl auf 150° erhitzt gab er Aethylchlorid und Dichloressigsäure. Alkoholisches Kali gab damit augenblicklich einen Krystallbrei von dichloressigsaurem Kalium. Aus den höher siedenden Antheilen des Oels liefs sich ein fester, beim Destilliren unter Salzsäureentwicklung zersetzbarer Körper isoliren, der nach dem Krystallisiren aus Aether bei 61 bis 62° schmolz und sich mit dem von Pinner und Bischoff (1) sowie von Hagemann (1) dargestellten *Chloralcyanhydrat* identisch erwies; dasselbe entsteht bei der Reaction durch Anlagerung der frei werdenden Blausäure an Chloral. — Die wässerige Flüssigkeit enthielt neben Chlorkalium nur *dichloressigsaures Kalium*; es wurde aus Alkohol in grofsen atlasglänzenden Blättern erhalten und konnte, entgegen der Angabe von H. Müller (2), in derselben Form auch aus käuflicher Dichloressigsäure durch sehr häufiges Umkrystalliren gewonnen werden. — Im Anschlufs an die Besprechung der früher von Paterno, Maumené (3) und Fischer und Geuther (4) aufgefundenen Bildungsweisen der Dichloressigsäure kommt Wallach zu dem Schlufs, dafs die von Ihm aufgefundene sich am einfachsten durch die Annahme der Mitwirkung von Wasser nach den Gleichungen:



$$CCl_3.COH + CNK + H_2O = CCl_2H.CO.OH + KCl + CNH;$$



$$CCl_2H.COOH + C_2H_6O = H_2O + CCl_2H.CO.OC_2H_5$$

erklärt. In Uebereinstimmung mit dieser Annahme fand Er, dafs unter trockenem Aether wasserfreies Chloral auf Cyankalium *nicht* einwirkt (es wird nur in die unlösliche Modification verwandelt), ebenso unter trockenem Benzol oder ohne Lösungsmittel. Dagegen trat bei gelindem Erwärmen von Chloralhydrat mit Cyankalium und wenig Wasser lebhafte Reaction unter massenhafter Entwicklung wasserfreier Blausäure ein; die nach dem Verdampfen des überschüssigen Wassers von dem ausgeschiedenen Chlorkalium und dichloressigsaurem Kalium (welches wohl durch einen Gehalt des Cyankaliums an kohlensaurem

(1) Jahresber. f. 1872, 443. — (2) Jahresber. f. 1864, 314. — (3) Jahresber. f. 1865, 300. — (4) Jahresber. f. 1864, 316.

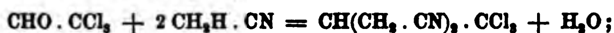
Kali entstanden war) abgegossene Flüssigkeit ging bei 190 bis 200° über und besafs alle Eigenschaften der *Dichloressigsäure.* — Läfst man Chloralhydrat, in Benzol gelöst, auf ebenfalls unter Benzol befindliches Cyankalium einwirken, so entsteht bei der (äufserst heftigen) Reaction fast nur *Chloralcyanhydrat.* Fügt man dagegen festes Chloralhydrat allmählich zu unter Benzol befindlichem Cyankalium, so entsteht nur wenig Chloralcyanhydrat neben einem stickstoffhaltigen, beim Verdunsten des Benzols in kleinen Krystallen zurückbleibenden Körper. Derselbe schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform oder Aether unter Aufschäumen und Braunfärbung bei 123 bis 124° und gab beim Destilliren sowie mit concentrirter Schwefelsäure unter Verkohlung *Chloral* und *Chloralid* (1). Die Analyse ergab als Formel etwa $C_7H_5Cl_8O_2N$.

O. Wallach und A. Boehringer (2) fanden, dafs eine alkoholische Lösung von *Crotonchloral auf Cyankalium* ähnlich einwirkt, wie eine alkoholische Lösung von Chloral (3) (bei Anwendung einer *methyl*alkoholischen Lösung des letzteren entsteht *Dichloressigsäure-Methyläther).* Das durch Wasser abgeschiedene Oel siedete nach der Reinigung bei 176 bis 178° und erwies sich hierdurch sowie durch die Analyse als *Monochlorcrotonsäure-Aethyläther.* Beim Verseifen durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 140 bis 150° gab derselbe eine schöne krystallisirte Säure von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der von Sarnow (4) beschriebenen *Monochlorcrotonsäure.* Der Schmelzpunkt der in langen Nadeln sublimirten Säure wurde bei 96° gefunden. Bezüglich der theoretischen Betrachtungen über die Constitution der Mono- und Trichlorcrotonsäure, welche sich hauptsächlich darauf stützen, dafs wie die Trichlorcrotonsäure durch nascirenden Wasserstoff,

(1) Chloralid schmilzt nach Wallach bei 114 bis 115° und siedet unzersetzt bei 272 bis 273°; eine OH-Gruppe scheint dasselbe nicht zu enthalten, da es bei Siedehitze von PCl_5 nicht angegriffen wird. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1589. — (3) Vgl. den vorigen Artikel. — (4) Jahresber. f. 1871, 573.

so das Crotonchloral durch Einwirkung von Cyankalium zwei Chloratome mit besonderer Leichtigkeit verlieren, müssen wir auf das Original verweisen.

H. Hübner (1) betrachtet auf Grund neuer Bestimmungen die früher (2) von Ihm gemeinsam mit G. Schreiber bei Einwirkung von *Acetonitril auf Chloral* erhaltene und damals mit einer falschen Formel belegte Verbindung jetzt als das Amid einer gechlorten zweibasischen Säure $CH(CH_2.CONH_2)_2CCl_3$ und interpretirt ihre Entstehung, ähnlich der der von Baeyer (3) bei Wechselwirkung von Chloral, Benzol und Schwefelsäure erhaltenen Verbindung $C(C_6H_5)_2H.CCl_3$, durch die Gleichungen :



$$CHO.CCl_3 + 2\,CH_2H.CN = CH(CH_2.CN)_2.CCl_3 + H_2O;$$



$$CH(CH_2.CN)_2.CCl_3 + 2\,H_2O = CH(CH_2.CONH_2)_2CCl_3.$$

Er hält es für nicht unwahrscheinlich, dafs die von V. Meyer und L. Dulk (4) bei Einwirkung von Essigsäure auf Chloral erhaltenen Krystalle die zu diesem Amid gehörige Säure, eine *Isoadipinsäure* seien.

V. Meyer (5) berichtigt die von Hübner (6) bezüglich des von V. Meyer und L. Dulk aus *Chloral und Eisessig* erhaltenen Körpers ausgesprochene Vermuthung dahin, dafs dieser Körper je nach den Versuchsbedingungen gewöhnliches oder ein *isomeres Chloralhydrat* sei. Bei schneller Verdunstung der Mischung von Chloral und Eisessig über Schwefelsäure entsteht das neue, bei 80° schmelzende, schön krystallisirende Chloralhydrat, bei langsamer Verdunstung das gewöhnliche (Schmelzp. 57°) oder Gemische desselben mit ersterem (Schmelzp. 60 bis 80°). — Im Anschlufs hieran theilt Meyer mit, dafs die von Ihm und Dulk (7) aus trockenem salzsäurefreiem Chloral und Trimethylamin erhaltene Verbindung stickstofffrei sei (das Trimethylamin kann aus dem Reactionsproduct durch einen Luftstrom unverändert wieder gewonnen werden). Die Formel der Verbindung, so

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 109. — (2) Zeitschr. Chem. 1871, 712. — (3) Jahresber. f. 1872, 357. — (4) Jahresber. f 1871, 508. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 449 (Corresp.). — (6) Vgl. den vorhergehenden Artikel. — (7) Jahresber. f. 1871, 509.

wie des daraus durch Wasser erhaltenen schön krystallisirten Productes ist noch nicht genügend festgestellt. Mit alkoholhaltigem Aether geht sie in schön krystallisirendes, bei 44 bis 46° schmelzendes Chloralalkoholat über.

Nach C. Jehn (1) nimmt *Chloralhydrat* in Berührung *mit Pfeffermünzöl* allmählich eine dunkelkirschrothe Farbe an, welche leicht in Aether, Weingeist und Chloroform übergeht, durch Sieden nicht zerstört, durch etwas Schwefelsäure intensiver wird; fügt man nach dem Zusatz von Schwefelsäure Chloroform hinzu, so nimmt die Färbung einen mehr dunkelvioletten Ton an. Andere ätherische Oele gaben sie nicht.

G. A. Barbaglia (2) versuchte zu einem Chlorderivat des *Isobutylaldehyds* auf demselben Wege zu gelangen, auf dem Ad. Schröder (3) aus Valeraldehyd Monochlorvaleraldehyd erhalten hatte. In Isobutylaldehyd, welches sich zur Vermeidung von Verharzung in einer Kältemischung befand, wurde Chlor eingeleitet bis zur Verdoppelung des Gewichts, das Product zur Entfernung der sehr hartnäckig anhaftenden Salzsäure mit Wasser und Wärme behandelt und die hierbei entstandene wässerige Chlorcalciumlösung, welche auch das Hauptproduct der Chlorirung sowie etwas unveränderten Butylaldehyd gelöst enthielt, der Destillation unterworfen. Das Destillat bestand aus zwei Schichten, von denen die obere eine wässerige Lösung der unteren war; die untere wurde entwässert und fractionirt, wobei eine bei 120° siedende Verbindung isolirt wurde, welche nach Analyse und Dampfdichte (gef. 46,63; ber. 46,25) die Formel C_3H_5ClO besaſs, mit Natriumhydrosulfit eine schön krystallisirende Verbindung gab, Silbersalze reducirte und durch Erhitzen mit 4 Th. concentrirter Salpetersäure auf 100° in eine durch Aether aufnehmbare, schön krystallirende und bei 110° schmelzende Verbindung $C_3H_4ClNO_2$ übergeführt wurde. Eine genauere Vergleichung der Eigenschaften lehrte dann Barbaglia (4), daſs

(1) Arch. Pharm. [3] 3, 29. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 317. — (3) Jahresber. f. 1871, 515. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 910.

Sein Körper C_3H_5ClO mit *Monochloraceton* identisch sei. Die Vermuthung, dafs dasselbe einem Acetongehalt des verwendeten Isobutylaldehyds (1) seine Entstehung verdanke, wurde durch eine Dampfdichtebestimmung des bei 56 bis 60° siedenden Antheils des letzteren (die Fraction 60 bis 68° war mit Chlor behandelt worden) bestätigt (ber. 29; gef. 28,46 und 28,81). Um Sich über die Quelle des Acetons Aufschlufs zu verschaffen, unterwarf nun Barbaglia *Isobutylalkohol*, der durch Ueberführung in das entsprechende Kaliumxanthogenat und Abscheidung aus dem dreimal umkrystallisirten Salze gereinigt war, der Oxydation. Das Destillat gab mit Natriumbisulfit Krystalle, aus denen durch Natriumcarbonat *reiner* Isobutylaldehyd abgeschieden wurde. Er schliefst daraus, dafs reiner Isobutylalkohol bei der Oxydation kein Aceton gebe, dafs daher der käufliche Isobutylalkohol wahrscheinlich grofse Mengen Isopropylalkohol enthalte, durch dessen Oxydation das Aceton entstehe, und findet diefs dadurch bestätigt, dafs die ersten Fractionen des käuflichen Isobutylalkohols (1) bei der Analyse zu wenig Kohlenstoff ergaben.

G. Krämer (2) giebt in einer Erwiderung auf die Ausführungen Barbaglia's (vgl. vorstehenden Artikel) zu, dafs der aus der Fabrik von Kahlbaum (3) bezogene *Isobutylaldehyd acetonhaltig* gewesen sei, bestreitet dagegen die behauptete Unreinheit des käuflichen *Isobutylalkohols.* Derselbe sei als Fabrikproduct *rein*, d. h. enthalte wenigstens 95 Proc. $C_4H_{10}O$; dafs Barbaglia den Kohlenstoffgehalt der niedriger siedenden Fractionen zu niedrig gefunden habe, sei wahrscheinlich einem Wassergehalt der analysirten Präparate zuzuschreiben, der sehr schwer auszuschliefsen sei. In der Ueberführung in das Xanthogenat kann Krämer keine Reinigungsmethode sehen, betrachtet vielmehr den von Barbaglia richtig befundenen Kaliumgehalt dieses Salzes als einen Beweis für die Rein-

(1) Derselbe stammte aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1120. — (3) Dieselbe steht unter der Leitung von Dr. G. Krämer.

heit des benutzten Isobutylalkohols. Bezüglich der Entstehung des Acetons erinnert Derselbe an die von Popoff (1) beobachtete Bildung von Aceton durch Oxydation der Isobuttersäure (des Hauptproductes bei der Oxydation des Isobutylalkohols) und verspricht, Versuche über diesen Punkt anzustellen.

G. A. Barbaglia (2) hat den von Ihm früher (3) durch Einwirkung von Chlor auf Isobutylaldehyd erhaltenen polymeren *Paraïsobutylaldehyd* nun auch durch Einwirkung von *Brom* und *Jod* erhalten (4). Das Brom wendet man am besten in Dampfform mit Luft gemischt an. Cyan hatte nicht die gleiche Wirkung. Der so erhaltene polymere Aldehyd besafs alle Eigenschaften des früher beschriebenen, er schmolz bei 60° und wurde durch 15 stündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 200°, sowie durch trockenes Chlor, Brom oder Jod nicht verändert. Zusammensetzung und Molekulargewicht ($3\,C_4H_8O = C_{12}H_{24}O_3$) wurden an dem durch Brom erhaltenen Producte bestätigt.

Auch Demtschenko (5) hat nach einer Mittheilung von W. Markownikoff die Bildung einer *polymeren* Modification bei Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf *Isobutylaldehyd* beobachtet. Seine Bildung hierbei ist wahrscheinlich durch die geringe Menge Salzsäure zu erklären, welche aus dem PCl_5 durch vorhandene Feuchtigkeit entsteht, denn auch concentrirte Schwefelsäure und gasförmige Salzsäure bewirken die Polymerisirung des Aldehyds. Bringt man die Substanzen zusammen, so bemerkt man starke Erhitzung; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von feinen Nadeln. Dieselben schmelzen bei 59 bis 60° und erstarren wieder bei 88° (6); der Siedepunkt liegt bei 194°. Auch aus heifsem Wasser und aus Alkohol krystallisirt der Aldehyd, welcher die Formel $C_8H_{16}O_2$ (7) besitzen soll, in Nadeln, ebenso bei der Sublimation.

(1) Jahresber. f. 1871, 572. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1064. — (3) Jahresber. f. 1872, 448. — (4) Der angewandte Aldehyd enthielt etwa 35 Proc. Aceton. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1176. — (6) Wohl ein Druckfehler; Barbaglia (Jahresber. f. 1872, 448) fand den Erstarrungspunkt bei 50 bis 51°. — (7) Ob und wie diese Formel, für welche übrigens im

Ad. Wurtz (1) giebt in einer zweiten Abhandlung über das von Ihm *Aldol* genannte Condensationsproduct des Aldehyds (2) zunächst genauere, auf die Darstellung bezügliche Vorschriften. Die früher angegebenen Verhältnisse zwischen Aldehyd, Wasser und Salzsäure haben sich als die besten bewährt. Bei 15 bis 20° sind mehrere Tage zur Vollendung der Reaction nöthig; bei niederer äufserer Temperatur mufs man durch ein Wasserbad für Erwärmung sorgen. Man sättigt mit Soda, sobald die Flüssigkeit gelbbraun geworden und entzieht dann das Aldol durch Aether. — Die Umwandlung des nach der Destillation vollkommen flüssigen Aldols in die dickflüssige Modification findet unter beträchtlicher freiwilliger Erwärmung statt. Bei einem Versuch stieg die Temperatur des in mit Eis gekühlter Vorlage aufgefangenen Destillats von 11° innerhalb zweier Stunden auf 54° und betrug nach 4 Stunden, nach welcher Zeit das Aldol dickflüssig geworden, noch 30°. Durch Destillation im Vacuum wird das zähe Product wieder flüssig. Erwärmt man das Aldol im trockenen Luftstrome einige Stunden auf 60°, so geht es unter Wasserverlust in eine feste, glasige, farblose und durchsichtige Masse über, die in Wasser unlöslich ist. Auch bei längerem Aufbewahren verändert sich das Aldol und scheidet Krystalle aus. — Bringt man eine Lösung von Aldol (1 Mol.) mit feuchtem Silberoxyd (2 Mol.) zusammen, so tritt sofort Reduction ein; führt man die Reaction durch Aufkochen zu Ende, filtrirt und dampft ein, so erhält man eine krystallinische Masse von *oxybuttersaurem Silber*. Durch Schwefelwasserstoff aus demselben abgeschieden bildet die freie Säure nach dem Eindampfen einen Syrup; das *Zinksalz* derselben ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt undeutlich;

Original durchweg $C_8H_8O_2$ — so auch für den einfachen Aldehyd C_4H_4O — geschrieben ist, durch Versuche festgestellt ist, findet sich nicht angegeben. Nach den beschriebenen Eigenschaften mufs man den Körper für identisch mit Barbaglia's Paraïsobutylaldehyd $C_{12}H_{24}O_3$ halten. — (1) Compt. rend. **76**, 1165; Bull. soc. chim. [2] **20**, 4; J. pr. Chem. [2] **7**, 318; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 676 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1872, 448.

das Barytsalz ist löslich in Wasser und Alkohol, aber unkrystallisirbar, Aether fällt es aus der alkoholischen Lösung in Flocken; das Natronsalz ist aus der alkoholischen Lösung krystallisirbar. Hiernach ist die Säure wahrscheinlich identisch mit der *β-Oxybuttersäure* von Wislicenus und Markownikoff (1). Sie entsteht aus dem Aldol nach der Gleichung CH_3-CH(OH)-CH_2-CHO + O = CH_3-CH(OH)-CH_2-CO.OH. Das Aldol ist demnach der *Aldehyd der β-Oxybuttersäure*. — Leitet man Ammoniak in eine ätherische Aldollösung, so fällt ein syrupartiger farbloser Körper aus, der im Vacuum harzartig wird, jedoch beim Erwärmen sich wieder verflüssigt und in Wasser löst. Er besitzt den Geruch des Aldehyd-Ammoniaks und ist das diesem entsprechende Aldol-Ammoniak $CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}CH\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases}$. — Mit einer concentrirten Lösung von Natriumdilsulfit erwärmt sich Aldol merklich, jedoch scheiden sich keine Krystalle aus. — Behandelt man eine Lösung von Aldol in 20 bis 30 Theilen Wasser mit fünfprocentigem Natriumamalgam, während man die Flüssigkeit durch Salzsäure beständig neutral erhält (2), schüttelt nach Beendigung der langsam verlaufenden Reaction zur Entfernung nicht näher untersuchter Condensationsproducte mit Aether, dampft die wässerige Lösung bei 40° ein, zieht den Rückstand mit Alkohol aus und wiederholt das Eindampfen und Ausziehen mit Alkohol, so hinterläfst dieser beim Abdestilliren eine Flüssigkeit, die zwischen 200 und 220° übergeht und nach der Rectification bei 201 bis 203° siedet. Dieselbe besitzt die Zusammensetzung eines *Butylenglycols*, entstanden nach der Gleichung: CH_3-CH(OH)-CH_2-CHO + H_2 = CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2(OH). Dieses Glycol, welches eine dicke, in Wasser lösliche, süfs schmeckende Flüssigkeit darstellt, ist identisch mit dem von Kekulé (3) und isomer mit dem früher von Wurtz (4) erhaltenen. — Beim Einleiten von Salzsäuregas in concentrirte,

(1) Jahresber. f. 1870, 657. — (2) Man darf deshalb auch die Mischung nicht über Nacht stehen lassen, sondern mufs die Flüssigkeit abgiefsen. — (3) Jahresber. f. 1872, 846. — (4) Jahresber. f. 1859, 498.

auf — 10° abgekühlte wässerige Aldollösung scheidet sich eine Flüssigkeit ab, welche wahrscheinlich *Aldolchlorhydrin* CH_3-CHCl-CH_2-CHO enthält, das aber nicht in reinem Zustande isolirt werden konnte. Mit Wasser und Silberoxyd (2 Mol.) erwärmt geht dieselbe unter Abscheidung von Chlorsilber und Silber in *Crotonsäure* über: (CH_3-CHCl-CH_2-CHO)-HCl + O = CH_3-CH=CH-CO.OH. Wurtz erörtert die Bildung des Aldols nach der Gleichung: CH_3-CHO + CH_3-CHO = CH_3-CH(OH)-CH_2-CHO, hebt hervor, daſs durch die angeführten Reactionen Seine früher geäuſserte Ansicht, das Aldol sei gleichzeitig Aldehyd und (secundärer) Alkohol, bestätigt wird und antwortet schlieſslich auf die Angriffe H. Kolbe's. Letzterer (1) knüpft auch an diese Abhandlung Bemerkungen, in denen Er hervorhebt, daſs Er schon früher das Aldol als Isooxybuttersäurealdehyd bezeichnet habe.

A. Saytzeff (2) hat in weiterer Verfolgung der von Ihm an Säurechloriden ausgeführten Reductionen (3) nun auch aus Succinylchlorid den *Doppelaldehyd der Bernsteinsäure* $C_2H_4(COH)_2$ dargestellt. Das Chlorid wurde mit Eisessig und Aether verdünnt, mit flüssigem Natriumamalgam behandelt und das Product fractionirt. Der so erhaltene Aldehyd betrug nur 5 Proc.; er siedete bei 201 bis 203°, war in Wasser löslich und gab mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung. Mit Chromsäure oder Salpetersäure oxydirt giebt er Bernsteinsäure, mit Silberoxyd Bernsteinsäure und eine Aldehydsäure COH-CH_2.CH_2.COOH, mit PCl_5 das Chlorid $CHCl_2$.CH_2.CH_2.COOH. Bei Einwirkung von Baryt oder Kalk entstand *normale Oxybuttersäure* CH_2(OH).CH_2.CH_2.COOH. Die freie Säure ist krystallinisch, ihr Kalk- und Barytsalz zerflieſslich; beim Oxydiren giebt sie Bernsteinsäure.

N. Ljubavin (4) hat das *Valeral-Ammoniak* genauer untersucht. Dasselbe bildet sich aus reinem Valeraldehyd sofort,

(1) J. pr. Chem. [2] 7, 327. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1255 (Corresp.). — (3) Vgl. Jahresber. f. 1869, 514; f. 1870, 426; f. 1871, 417. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1460 (Corresp.).

aus unreinem erst nach längerer Zeit. Es kann im geschmolzenen Zustande durch festes Aetzkali ohne Zersetzung entwässert werden; 95procentiger Alkohol zerlegt es. Die trockene Verbindung giebt bei der Destillation zuerst viel Ammoniak, dann bei 250° ein Gemisch von Valeral-Ammoniak und dem *Trioxamyliden* Erdmann's (1) $(C_5H_{10}O)_3.NH_3$ (bei der Destillation mit Wasserdampf von 100° entsteht aufser den genannten Producten noch Valeral). Dieselbe Zersetzung erleidet das Valeral-Ammoniak beim Kochen mit Kalilauge und Trioxyamyliden bildet sich auch bei längerem Stehen seiner alkoholischen Lösung. Das salzsaure Salz der Erdmann'schen Base erhielt Ljubavin in weifsen, bei 112 bis 113° schmelzenden Flocken, deren Analyse auf eine Beimischung einer um 1 Mol. H_2O ärmeren Verbindung hindeutete.

A. Borodin (2) theilt Genaueres über die bereits erwähnten (3), durch Einwirkung von festem Kali auf *Valeral* und *Oenanthol* erhaltenen *polymeren Aldehyde* mit. Diese Körper seien nach physikalischen Eigenschaften und Verhalten dem Aldol von Wurtz (4) an die Seite zu stellen; sie sind farblose zähe Flüssigkeiten, die beim Erhitzen aufser Wasser und dem ursprünglichen Aldehyd (5) Condensationsproducte geben (die dem Valeral polymere einen Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ und einen neutralen Körper $C_{20}H_{38}O_2$, die dem Oenanthol polymere entsprechende Verbindungen $C_{14}H_{26}O$ und $C_{28}H_{54}O_2$). Entsprechend der von Wurtz bei 60° erhaltenen festen Modification des Aldols hinterläfst die ätherische Lösung des polymeren Valerals beim Verdunsten einen beinahe festen Rückstand. Auch Krystallbildung beobachtete Borodin von Seinen Polymeren, aber nur, wenn sich dieselben längere Zeit über einer sehr verdünnten Sodalösung befanden und auch dann nicht immer. Vom polymeren

(1) Jahresber. f. 1864, 418. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 982. — (3) Jahresber. f. 1872, 451 u. 452. — (4) Jahresber. f. 1872, 448 und dieser Bericht S. 473. — (5) Borodin fand, dafs auch das Aldol, welches Er unabhängig von Wurtz und fast gleichzeitig aus Aldehyd durch Salzsäure erhalten, beim Erhitzen aufser Crotonaldehyd und Wasser *Acetaldehyd* liefert.

Valeral gingen bisweilen nur Spuren, bisweilen 8 bis 10 Proc. in Krystalle über, auch nahm deren Bildung sehr verschiedene Zeit in Anspruch (4 bis 5 Monate bis $1^1/_2$ Jahre): die Sodalösung enthielt dann etwas baldriansaures Natron. — Die Krystalle aus dem polymeren Valeral bildeten nach dem Umkrystallisiren aus starkem Alkohol spröde, farblose vierseitige Prismen von der Formel $C_{20}H_{42}O_5 = (C_{10}H_{20}O_2)_2H_2O$, sind also ein Hydrat. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und besonders Aether (heifs gesättigte alkoholische Lösungen zeigen beim Erkalten die Erscheinung der Uebersättigung), sie schmelzen bei 70° und erstarren wieder beim Abkühlen krystallinisch. Einige Stunden auf 100° erhitzt gehen sie in eine zähe Flüssigkeit über, die der ursprünglichen sehr ähnlich ist; höher erhitzt zerfallen sie in Valeral, den Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ und den Körper $C_{20}H_{38}O_3$, welche nach einander überdestilliren ohne irgend einen Rückstand, Verkohlung oder Verharzung. Dieselbe Zersetzung, doch wie es scheint nicht vollständig, erleiden die Krystalle durch Kochen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure. Im Exsiccator sintert das Pulver der Krystalle unter Wasserverlust nach einigen Tagen zusammen und bedeckt sich mit Tropfen flüssiger Condensationsproducte. Borodin vermuthet, dafs die ursprüngliche zähflüssige Modification des Valerals durch Verdoppelung des letzteren entstanden sei, wofür die Zusammensetzung der Krystalle und der Condensationsproducte spreche. — Die Krystalle aus dem polymeren Oenanthol scheinen noch unbeständiger zu sein und gehen sehr leicht in jenes zurück, dessen Zersetzungsproducte sie auch beim Erhitzen liefern.

H. Ammann's (1) Untersuchung über die Einwirkung von nascirendem *Wasserstoff auf Bittermandelöl* ist schon im Bericht für 1871, S. 517 ausführlich referirt worden, es bleibt daher hier nur über einige Anmerkungen von Fittig zu der vorliegenden Publikation des inzwischen verstorbenen Verfassers zu berichten.

(1) Ann. Chem. Pharm. 168, 67.

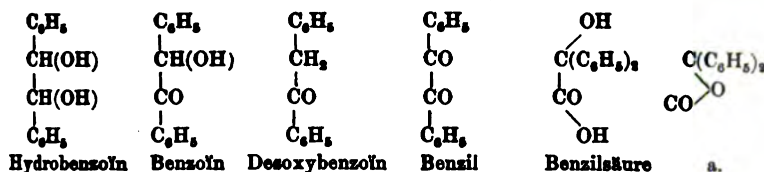
Fittig untersuchte, veranlafst durch die Angabe von Limpricht und Schwanert (1), dafs aus Stilbenbromid durch successive Behandlung mit essigsaurem Silber und alkoholischem Kali nicht Hydrobenzoïn, sondern zwei damit isomere Körper (Toluylen- und Isotoluylenalkohol) erhalten werden, die Einwirkung von alkoholischem Kali auf *Hydrobenzoïnchlorid*. Er erhielt dabei *Tolan* in den für diesen Körper charakteristischen grofsen durchsichtigen stark glänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 60°. Dasselbe wurde auch, obwohl weniger rein, auf gleiche Art aus dem *Isohydrobenzoïnchlorid* erhalten. Fittig konnte ferner die Angabe von Limpricht und Schwanert (2), dafs durch Kochen von *Hydrobenzoïn* (Stilbenalkohol) mit verdünnter Schwefelsäure eine Verbindung $C_{14}H_{12}O$ in glasglänzenden, bei 125° schmelzenden Krystallen erhalten wird, nicht bestätigt finden. Er erhielt ein farbloses, bei längerem Stehen nicht erstarrendes, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel.

N. Zinin (3) hat beobachtet, dafs *Benzoïn* nicht unzersetzt siedet. Bei dreifacher Destillation eines Quantums von 30 g wurde ein Gemisch erhalten, das hauptsächlich aus *Benzoylwasserstoff*, *Benzyl*, *Desoxybenzoïn* und *Wasser* bestand. Dieselben Producte entstanden beim Durchleiten von Benzoïndampf durch mäfsig glühende Röhren.

Br. Radziszewski (4) unterwarf zur Prüfung Seine Ansicht über die Constitution des Desoxybenzoïns ein Gemisch von benzoësaurem und phenylessigsaurem Kalk der trockenen Destillation. Das Product, durch Destillation annähernd von Benzophenon und brenzlichen Oelen befreit, schied in einer Kältemischung reichlich Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des *Desoxybenzoïns* besafsen. Radziszewski stellt daher folgende Formeln auf, von denen sich a. auf den öligen Körper bezieht, welchen Jena durch Einwirkung von Phos-

(1) Jahresber. f. 1871, 462. — (2) Jahresber. f. 1871, 467. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1207 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 489.

phorsäureanhydrid auf Benzilsäure erhielt und für unreines Benzil hielt :



R. Symons und Th. Zincke (1) machen darauf aufmerksam, daſs nach den vorliegenden Angaben Desoxybenzoïn und Tolylphenylketon, welches sehr wohl bei Radziszewski's Versuch gebildet werden könne, so genau übereinstimmen, daſs eine Verwechslung leicht möglich sei und selbst an Identität beider gedacht werden dürfe.

A. Theegarten (2) hat Aceton nach den Angaben E. Mulder's (3) mit Chlor behandelt und dabei in Uebereinstimmung mit Fittig (4) und Mulder *Dichloraceton* erhalten. Es giebt mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirende Verbindungen und besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·326. Theegarten (5) stellte ferner *Chlorbromaceton* dar durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Epichlorhydrin und Oxydation des hierbei entstehenden Chlorbromhydrins. Es schied sich beim Abkühlen des zwischen 176 und 188° siedenden Antheils des Productes durch Eis in Krystallen aus, die durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt die Formel C_3H_4ClBrO (wahrscheinlich $CH_2Cl \cdot CO\text{-}CH_2Br$) besaſsen. Das Chlorbromaceton bildet gut ausgebildete Krystalle vom Schmelzp. 34 bis 35,5° und Siedep. 177 bis 180°, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Es besitzt einen äuſserst stechenden Geruch. Mit Natriumdisulfit giebt es eine Verbindung, die sich auſser in der Krystallform von der ent-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1191. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 1873, 492; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 897. — (3) Jahresber. f. 1872, 455. — (4) Jahresber. f. 1865, 318. — (5) Russ. Zeitschr. Pharm. 1873, 579; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1276.

sprechenden des Dichloracetons aus Dichlorhydrin wenig unterscheidet.

A. Emmerling (1) hat feuchtes *Silberoxyd auf Monobromaceton* (2) einwirken lassen, in der Absicht, den Alkohol der Brenztraubensäure darzustellen. Nach 2- bis 3tägigem Stehen im Dunkeln wurde filtrirt, das gelöste Silber durch Salzsäure ausgefällt, das Filtrat destillirt und das Destillat durch nochmalige Destillation über Bleioxyd oder Baryt in zwei Theile zerlegt. Der Rückstand enthielt das entsprechende Salz einer im freien Zustande syrupösen, stark sauer und nachträglich bitter schmeckenden Säure $C_{12}H_{18}O_9 = C_{12}H_{16}O_8 + H_2O$ (bei 100° getrocknet), das Destillat enthielt eine flüchtige, angenehm süfslich schmeckende Substanz von bedeutendem Reductionsvermögen: sie ist wahrscheinlich der gesuchte Alkohol, konnte aber bisher nicht isolirt werden. Das gummiartige Barytsalz der obigen Säure war bei 100° getrocknet $C_{12}H_{12}BaO_7$ (?), entspricht also einem Anhydrid der Säure, die vielleicht als Condensationsproduct des Brenztraubenaldehyds anzusehen ist: $4 CH_3\text{-}CO\text{-}CHO = C_{12}H_{16}O_8$.

E. Linnemann (3) berichtigt Seine frühere (4) Angabe über die Entstehung flüchtiger Fettsäuren bei Einwirkung von feuchtem *Silberoxyd auf ein Gemisch von Aceton und Brom* dahin, dafs hierbei nur Ameisensäure und Essigsäure, aber keine Propionsäure entsteht; auch sind beide nur untergeordnete Producte der Reaction.

F. Urech (5) erwähnt, dafs bei der Einwirkung von Salzsäure auf Cyankalium, Schwefelcyankalium und *Aceton* nicht ein dem Acetonylharnstoff (6) entsprechender Schwefelacetonylharn-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 22. — (2) Aceton wurde mit dem zwei- bis dreifachen Volum Schwefelkohlenstoff verdünnt und etwas weniger als die berechnete Menge Brom unter Abkühlung langsam zugetröpfelt. Das beim Abdestilliren hinterbleibende Monobromaceton wurde für den obigen Zweck nicht weiter gereinigt. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **68**, 487. — (4) Jahresber. f. 1863, 327. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1117. — (6) Jahresber. f. 1872, 459.

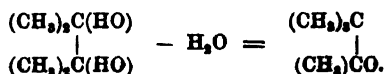
stoff, sondern eine Verbindung $C_5H_7O_2NS$ entstehe : $C_3H_6O + KCN + KSCN + H_2O + 3HCl = 2KCl + NH_4Cl + C_5H_7O_2NS$. Mit Säuren spaltet sich Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Acetonsäure und Salmiak (welcher *allen* Stickstoff enthält) ab. Mit Silbernitrat in sehr verdünnter Lösung entsteht wie beim Acetonylharnstoff ein schwer lösliches Silbersubstitutionsproduct $C_5H_6AgO_2NS$; concentrirte Lösungen schwerer Metallsalze scheinen auf den Schwefel einzuwirken. Die Verbindung ist sehr löslich in Aether, schwerer in kaltem Wasser; sie schmilzt bei 152° und sublimirt leicht in langen Nadeln.

W. Heintz (1) machte die Beobachtung, dafs reines *Aceton* durch Behandlung mit Kalilauge von 1·25 bis 1·30 eine derartige Veränderung erleidet, dafs es nachher, von etwas anhängender Kalilauge durch einige Tropfen Schwefelsäure befreit, nicht mehr vollständig im Wasserbade abdestillirt werden kann, sondern einen bedeutenden Rückstand läfst, der theils bei ungefähr 130° als eine in Wasser unlösliche, sehr dünnflüssige Flüssigkeit, theils erst über 200° übergeht. Der letztere dickflüssigere Antheil ist wahrscheinlich Phoron; der erstere, welcher nach wiederholtem Fractioniren zwischen 130 und 132° siedet, besteht wahrscheinlich aus einem Gemisch von Mesitäther mit einem sauerstoffreicheren Körper von ähnlichem Siedepunkt. Als Heintz zu dem vorbeschriebenen Versuch ein unreines käufliches Aceton anwendete, wurde bei etwa 170° ein Destillat erhalten, das nach der Reinigung bei 166 bis 168° siedete und die procentische Zusammensetzung des Acetons besafs. Heintz bezeichnet diese Substanz als *Polyaceton* und hält sie für ein Analogon des Duplosulfacetons von Wislicenus (2). Das Polyaceton bildet eine farblose, in Wasser völlig lösliche Flüssigkeit von der Consistenz eines dünnen Syrups. Der Versuch der Dampfdichtebestimmung mifsglückte durch einen Zufall. Da das Material erschöpft und ein Rohaceton von gleicher Beschaffenheit nicht zu beschaffen war, so bleibt die Formel des

(1) Ann. Chem. Pharm. **169**, 114. — (2) Jahresber. f. 1869, 514.

Polyacetons vorläufig fraglich. Heintz vermuthet, dafs dasselbe nicht schon in dem käuflichen Aceton fertig gebildet, sondern erst durch die Einwirkung der Kalilauge auf einen dasselbe verunreinigenden Bestandtheil entstanden sei.

A. Butlerow (1) findet Seine Auffassung des *Pinakolins* durch die Angaben von Friedel und Silva (2), nach denen die durch Oxydation des Pinakolins entstehende Pivalinsäure höchst wahrscheinlich mit der Trimethylessigsäure identisch ist, bestätigt. Während Friedel und Silva trotz dieser Thatsache an der von der Acetonformel in normaler Weise sich ableitenden Formel $\begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ | \\ C(CH_3)_2 \end{matrix} > O$ (tetramethylirtes Aethylenoxyd) für das Pinakolin festhalten und eine Umlagerung der Methylgruppen erst während der Oxydation annehmen, hält Butlerow das Pinakolin für ein Keton $(CH_3)_3.C.CO.CH_3$, welches sich bei der Oxydation wie andere gemischte Ketone verhalte und aus dem Pinakon (Tetramethylglycol) in analoger Weise entstehe, wie Aldehyd aus Aethylenglycol :



$$\begin{matrix} (CH_3)_2C(HO) \\ | \\ (CH_3)_2C(HO) \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} (CH_3)_3C \\ | \\ (CH_3)CO. \end{matrix}$$

Nach Schalfejeff (3) giebt *Rautenöl (Methylnonylketon)* bei der *Oxydation* (4), der Regel von Popoff (5) entsprechend, Essigsäure und Pelargonsäure. Von letzterer wurde das Amid durch mehrtägiges Erhitzen des Aethyläthers mit wässerigem Ammoniak auf 120 bis 130° dargestellt; es bildet dünne rectanguläre, bei 92 bis 93° schmelzende Blättchen und löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser und Alkohol.

M. Kollarits und V. Merz (6) berichten in einer ausführlicheren (7) Abhandlung über *Synthese aromatischer Ketone*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1254 (Corresp.); vgl. auch diesen Bericht bei *Trimethylessigsäure* und die daselbst citirten Abhandlungen. — (2) Dieser Bericht bei *Pivalinsäure*. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1252 (Corresp.). — (4) Jahresber. f. 1870, 622. — (5) Jahresber. f. 1871, 525. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 446, 536. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1872, 466.

aus aromatischen Säuren und Kohlenwasserstoffen zunächst über einige zur Aufklärung der Reaction angestellte Versuche. Benzoësäure und Benzol wirken bei 300° nicht auf einander ein; an Rückzersetzung entstandenen Diphenylketons durch das mitentstandene Wasser ist nicht zu denken, da Wasser wenigstens bei 250° auf Diphenylketon nicht einwirkt. Benzoësäureanhydrid und Benzol oder Toluol reagiren ebenfalls bei 300° nicht auf einander. Benzoësäureanhydrid mit Benzol und Phosphorsäureanhydrid giebt bei 200° sehr reichlich *Diphenylketon* nach der Gleichung $(C_6H_5.CO)_2O + 2C_6H_5H = 2(C_6H_5)_2CO + H_2O$. Statt des Anhydrids kann man auch Metaphosphorsäure anwenden (10 g Benzoësäure gaben so 3 bis 4 g Keton) und selbst Pyrophosphorsäure wirkt noch condensirend, aber nicht Borsäureanhydrid oder absorbirte trockene Salzsäure. Zu den folgenden Versuchen wurde stets Phosphorsäureanhydrid angewendet. — *Tolylphenylketon* $C_7H_7.CO.C_6H_5$ entsteht reichlich (über 100 g) bei 8 bis 12stündigem Erhitzen von Benzoësäure (100 g) mit Toluol (150 g) und Phosphorsäureanhydrid (150 g). Unter 170° ist die Reaction unvollständig (1). Bei der Oxydation geht es wie das Keton von Zincke (2) in Benzoylbenzoësäure über und ist daher mit diesem identisch; es wurde jedoch [vgl. (2)] auch im festen Zustande erhalten durch monatelanges Stehen (einmal begann die Krystallisation schon nach wenigen Stunden) oder leichter durch Einwerfen eines Krystalls. Die ausgeschiedenen schwertförmigen Blätter wurden durch Absaugen des Flüssigen, Waschen mit kalter Ligroïne und Umkrystallisiren aus Aetherligroïne oder Aetherweingeist gereinigt. Das feste Tolylphenylketon bildet dicke farblose Prismen vom Schmelzpunkt 56·5 bis 57°, ist wenig

(1) Der mit kochender Ligroïne herausgespülte Röhreninhalt wurde zur Entfernung unveränderter Benzoësäure mit Alkalilauge geschüttelt, oder besser nach Verdunsten der Ligroïne in wenig alkoholischer Kalilauge gelöst und durch viel Wasser frei von Säure abgeschieden. Das so gereinigte Oel wurde der Destillation unterworfen. Aehnlich war das Verfahren bei allen späteren Versuchen. — (2) Jahresber. f. 1871, 586; dieser Bericht S. 875.

löslich in kalter Ligroïne, mäfsig in kaltem Weingeist, leicht in Aether und Benzol. Es bleibt geschmolzen oft lange flüssig und bildet leicht übersättigte Lösungen. Auch das feste gab bei der Oxydation Benzoylbenzoësäure. Durch mehrstündiges Erhitzen mit Natronkalk in einem Destillationsgefäfs auf 250 bis 270° zerlegte es sich in Benzol, welches überdestillirte und *Paratoluylsäure* (Schmelzp. 176°), welche aus dem Rückstande isolirt wurde. Vollständiger ist die Zersetzung beim Erhitzen im Rohr auf 300 bis 350°. — *Cymylphenylketon* $C_{10}H_{13}.CO.C_6H_5$ entsteht nur in geringer Menge (25 g) aus Benzoësäure (100 g) und Camphercymol (100 g). Schwach gelbliches, sehr angenehm riechendes Oel, welches bei etwa 340° siedet und in einer Kältemischung nicht erstarrt. — *Naphtylphenylketon* entsteht aus Benzoësäure und Naphtalin in zwei isomeren Formen (1). Aus dem weit über 300° siedenden Oel (13 g und 20 g Benzoësäure) von der Zusammensetzung $C_{10}H_7.CO.C_6H_5$ krystallisirten zuerst feine Nadeln, nach der Reinigung bei 82° schmelzend, dann Gemische, welche durch Lösungs- und mechanische Mittel (Siebe) in kurze Prismen vom Schmelzp. 75·5° und feine bei 82° schmelzende Nadeln, mit den obigen identisch, zerlegt wurden. Die ersteren wurden auch aus α-Naphtoësäure und Benzol erhalten (die Reaction verläuft wenig glatt und liefert als Nebenproducte Kohlensäure, Naphtalin und in Folge dessen auch Dinaphtylketon) und sind demgemäfs als *α-Naphtylphenylketon* zu bezeichnen; die letzteren wurden ebenso aus β-Naphtoësäure und Benzol erhalten und aus dem hier reichlich entstehenden Oel (10 g und 20 g Naphtoësäure) am besten durch Lösen desselben in Aether, Zusatz von Weingeist und Umkrystallisiren des beim Verdunsten des Aethers ausfallenden Pulvers isolirt. Die bei 82° schmelzenden Nadeln sind demnach *β-Naphtylphenylketon*. Es unterscheidet sich von α aufserdem durch etwas geringere Löslichkeit in kaltem Alkohol (in 49 Theilen, während α in 41); in heifsem Alkohol, Aether und besonders Benzol

(1) Zur Auflösung des Reactionsproductes diente hier Benzol.

sind beide leichter löslich; beide sind fast geruchlos und ohne Zersetzung flüchtig. — *α-Dinaphtylketon* $C_{10}H_7.CO.C_{10}H_7$ wurde aus α-Naphtoësäure (20 g) und Naphtalin als ein röthliches, wahrscheinlich erst oberhalb 400° siedendes Oel (12 g) erhalten, das zu einer glasigen Masse erstarrte. Durch Lösen derselben in Aether, Zusatz von Weingeist u. s. w. konnte es in Krystallen vom Schmelzp. 135° dargestellt werden. Das α-Dinaphtylketon krystallisirt aus siedendem Alkohol in farblosen spiefsigen Nadeln, aus Aetherweingeist in dicken Prismen bis Tafeln; es löst sich bei 14° in 77 Theilen absoluten Alkohols, leichter in heifsem Alkohol, Aether und Benzol. *β-Dinaphtylketon* wurde ebenso aus β-Naphtoësäure und Naphtalin dargestellt und bildete nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln Nadeln, welche bei 123° zusammensinterten, bei 135° schmolzen und sich durchweg schwieriger löslich zeigten als α-Keton. Von den drei denkbaren Dinaphtylketonen, welche man als α_2, β_2 und αβ unterscheiden kann, ist das obige α-Keton wahrscheinlich α_2, das β-Keton αβ. Nach einer späteren Mittheilung von Grucarevic und Merz (1) besteht jedoch das β-Dinaphtylketon aus zwei durch abgestufte Krystallisation trennbaren Bestandtheilen, bei 123·5° schmelzenden Nadeln und (untergeordnet) bei 164·5° schmelzenden Blättchen. Dieselben fanden auch, dafs das α-Dinaphtylketon nach seiner Zersetzung durch Natronkalk und seiner Bildung aus Quecksilberdinaphtyl und β-Chlornaphtoyl nicht als α_2, sondern als αβ-Dinaphtylketon zu bezeichnen ist. — Wie in den normalen Kohlenwasserstoffen kann der Wasserstoff auch in halogenirten Kohlenwasserstoffen durch Säureradicale ersetzt werden. So wurde aus Chlorbenzol (20 g) *Chlordiphenylketon* $C_6H_4Cl.CO.C_6H_5$ als ein oberhalb 300° siedendes, bald erstarrendes Oel (13 g) erhalten, welches umkrystallisirt breite glänzende, bei 75·5 bis 76° schmelzende Nadeln gab, die sich in kaltem Weingeist nur mäfsig, wenig in kaltem Ligroïn, leicht in heifsem Weingeist

(1) In den im folgenden Artikel citirten Abhandlungen.

und Aether lösten. *Bromdiphenylketon* $C_6H_4Br . CO . C_6H_5$ entstand auf analoge Art aus Brombenzol und bildet bei 81·5° schmelzende, unzersetzt destillirbare Krystalle. Versuche zur Darstellung von Cyandiphenylketon lieferten nur ein polymeres Cyanbenzol, im Verhalten mit dem sog. Kyaphenin (1) übereinstimmend, welches auch ohne Benzoësäure beim Erhitzen von Cyanbenzol mit Phosphorsäureanhydrid auf 200° entstand. Ebenso hatten Versuche zur Darstellung von Methylphenylketon aus Benzol, Essigsäure und Phosphorsäureanhydrid ein negatives Resultat.

S. Grucarevic und V. Merz (2) haben die Methode von Zincke zur Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe (3) unter Anwendung von Säurechloriden auch zur *Synthese aromatischer Ketone* anwendbar gefunden. *Diphenylketon* : Benzol wird bei Gegenwart von etwas Zink beim Kochen mit Benzoylchlorid kaum angegriffen. Auch bei 180 bis 200° ist die Reaction träge und unvollständig. Chlorwasserstoff bildet sich reichlich. Der dunkle Röhreninhalt gab nach dem Lösen in Benzol, Schütteln mit Natronlauge und Abdestilliren des Benzols ein um 300° siedendes Oel, welches nach dem Erstarren aus Ligroïn umkrystallisirt bei 49° schmelzende Prismen $C_{13}H_{10}O$ lieferte. Die Ausbeute betrug nur wenige Proc. der theoretischen. *Tolylphenylketon* : Bei Anwendung von Toluol statt Benzol sind die Erscheinungen dieselben. Das nach dem gleichen Verfahren erhaltene Oel blieb für sich flüssig; es lieferte Krystalle von Tolylphenylketon $C_{14}H_{12}O$, sobald es mit einem Stäubchen desselben in Berührung kam. Die Ausbeute war gering. *Cymylphenylketon* $C_{17}H_{18}O$ wurde durch Erhitzen von Camphercymol, Benzoylchlorid und etwas Zink unter Rückflufs dargestellt. Es besafs die Eigenschaften des früher (4) beschriebenen. Die Ausbeute war gröfser, als bei den vorigen beiden Ketonen. *α* und *β-Naphtylphenylketon* entstehen gleichzeitig, ersteres in weit überwiegender

(1) Jahresber. f. 1860, 357. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 60, 966 u. 1238. — (3) Jahresber. f. 1871, 485. — (4) Dieser Bericht S. 484.

Menge beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Naphtalin und Zink. Die Reaction beginnt bei 170 bis 180° und ist bei nicht zu grofsen Mengen in 30 bis 40 Minuten vollendet : die Salzsäureentwicklung hat dann aufgehört, der stechende Geruch des Benzoylchlorids einem bittermandelölartigen Platz gemacht. Das Reactionsproduct lieferte direct destillirt ein Oel, welches aus Aetherweingeist umkrystallisirt wurde. Anfangs bildeten sich nur Prismen von α-$C_{17}H_{12}O$ (nach der Reinigung bei 75,5° schmelzend), später Gemische derselben mit den bei 82° schmelzenden Nadeln des β-$C_{17}H_{12}O$, welche wie früher getrennt wurden. Die Ausbeute und die Krystallisationsfähigkeit des Destillats ist um so gröfser, je kleiner die angewandte Menge Zink; am besten ist es, in die siedende Naphtalinbenzoylchloridmischung ein paar linsengrofse Zinkfragmente oder auch einen feinen Zinkstreifen hineinzubringen. So wurden 70 Proc. der theoretischen Menge an Keton gewonnen. Auch Eisen an Stelle des Zinks wirkte ähnlich und selbst ohne Metalle trat Reaction ein, wenn das Benzoylchlorid *gleichzeitig* Spuren von Benzoësäure und Phosphorchlorid enthielt; bei einem Versuch wurden so aus 40 g Benzoylchlorid und 50 g Naphtalin unter mehrmaligem Zusatz neuer Spuren der genannten Stoffe 54 g öliges Destillat und hieraus 26 g reines α-Keton gewonnen. — *α-Dinaphtylketon.* α-Naphtoylchlorid wurde mit überschüssigem Naphtalin ins Sieden gebracht, dann ein feiner Zinkstreifen eingeführt. Ueberschufs an Zink wirkt schädlich. Das Reactionsproduct gab destillirt ein braunes Oel, das bald erstarrte. Durch Auflösen desselben in warmem Chloroform und Zusatz von Aetherweingeist wurden zuerst Prismen des bei 135° schmelzenden α-Dinaphtylketons erhalten, später Gemische derselben mit kleinen Mengen eines andern, in röthlichen Schüppchen krystallisirenden Körpers. Die Ausbeute an α-Keton betrug $^1/_5$ bis $^1/_4$ des angewandten Naphtoylchlorids, war also gröfser, als bei der Darstellung aus α-Naphtoësäure und Naphtalin. *β-Dinaphtylketon* wurde auf analoge Art und mit guter Ausbeute ($^5/_6$ des Chlornaphtoyls) aus β-Naphtoylchlorid (1) bereitet. Durch mehr-

(1) Diefs noch nicht beschriebene Chlorid ist bei gewöhnlicher

faches Umkrystalliren des Rohproducts aus Chloroform und Aether wurden weiſse glänzende Blättchen vom Schmelzp. 164·5° neben feinen weiſsen Nadeln von der gleichen Zusammensetzung $C_{21}H_{14}O$ und dem Schmelzp. 125·5° erhalten. Erstere lösen sich bei 19° in 1256, letztere in 267 Theilen Alkohol. Das beste Lösungsmittel ist Chloroform. — Zur Erläuterung der Reaction mag das Beispiel des Naphtylphenylketons dienen, für dessen Bildung Grucarevic und Merz die Gleichung $C_{10}H_8 + C_6H_5.COCl = C_{10}H_7.CO.C_6H_5 + HCl$ geben. — Grucarevic und Merz untersuchten auch die Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzol oder Naphtalin bei Gegenwart von Zink. Die Reaction ist selbst bei 180 bis 200° eine lässige; es entsteht viel kohlige Substanz. Aus den Reactionsproducten konnten geringe Mengen von Methylphenyl- resp. Methylnaphtylketon, obwohl nicht völlig rein, isolirt werden. Andererseits lieſsen Sie Benzoylchlorid (nicht ganz 2 Mol.) auf Phenol (1 Mol.) erst für sich, dann nach Beendigung der Salzsäureentwicklung unter Zusatz von etwas Zink einwirken. Es wurde beim Destilliren eine reichliche Menge (60 g aus 90 g Benzoylchlorid und 30 g Phenol) etwas öligen Destillats erhalten, das bald theilweise erstarrte und aus Aetherweingeist krystallisirt weiſse glänzende Blättchen von der Zusammensetzung eines *Diphenylketonbenzoats* $C_{20}H_{14}O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.OC_7H_5O$ gab. Dasselbe schmilzt bei 112·5°, ist geruchlos, wenig löslich in kaltem Weingeist und Aether und wird durch alkoholische Kalilösung bei 100° zersetzt.

Nach A. Behr und W. A. van Dorp (1) entsteht beim Ueberleiten der Dämpfe von flüssigem *Tolylphenylketon* über erhitzten Zinkstaub viel *Anthracen,* während aus festem Tolylphenylketon kein Anthracen erhalten wird.

Br. Radziszewski (2) hat durch Destillation eines Gemenges von β-toluyls. Calcium und benzoës. Calcium und Fractionirung

Temperatur fest, schmilzt leicht und erstarrt beim Erkalten in langen weiſsen Nadeln. — (1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 754. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 810.

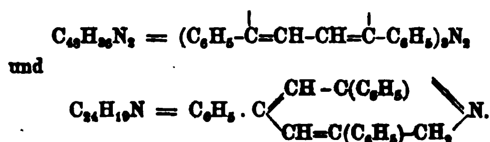
des Productes *Parabenzoyltoluol* C_6H_5-CO-C_6H_4p-CH_3 dargestellt. Dasselbe wurde als etwas gefärbte, angenehm riechende, bei 310 bis 312° siedende Flüssigkeit erhalten, die bei längerem Stehen allmählich krystallisirte. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert es die von Zincke (1) beschriebene *Benzoylbenzoësäure.* Danach wäre diese Säure *Parabenzoylbenzoësäure* und der entsprechende Kohlenwasserstoff *Parabenzyltoluol.*

S. Grucarevic und V. Merz (2) theilen weitere Versuche (3) über die *Spaltung aromatischer Ketone durch Natronkalk* mit. *α-Naphtylphenylketon* mit Natronkalk fein zerrieben und 8 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 350° erhitzt, spaltet sich in Naphtalin und Benzoësäure; ebenso *β-Naphtylphenylketon.* Die Zersetzung ist also $C_6H_5 . CO . C_{10}H_7 + NaOH = C_6H_5 . CO . ONa + C_{10}H_8$. — *α-Dinaphtylketon* spaltet sich, auf gleiche Art behandelt, in Naphtalin und ein Gemisch von α- und β-Naphtoësäure, welche durch die Kalksalze getrennt wurden. Man mufs das α-Dinaphtylketon demnach als αβ-Verbindung bezeichnen (4). *β-Dinaphtylketon* zersetzt sich mit Natronkalk in Naphtalin und β-Naphtoësäure und zwar sowohl die bei 125·5 wie die bei 165° schmelzende Modification. Da theoretisch nur ein αβ-Keton (und diefs ist das α-Dinaphtylketon) und nur $β_2$-Keton denkbar ist, so scheint bei den beiden genannten Modificationen physikalische Isomerie vorzuliegen, ähnlich wie bei dem Diphenylketon von Zincke (5).

C. Engler und H. Heine (6) erhielten durch successive Einwirkung von *Ammoniak und Phosphorsäureanhydrid* (1 Mol.) auf *Acetophenon* (1 Mol.) in der Hitze, Abdestilliren des Products, Ausziehen mit warmer Salzsäure und Fällung der Aus-

(1) Jahresber. f. 1871, 609. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1246. — (3) Vgl. bezüglich der Zersetzung des Phenyltolylketons diesen Bericht S. 484. — (4) Zur Prüfung dieser Folgerung erhitzten Grucarevic und Merz Quecksilberdinaphtyl (1 Mol.) mit β-Naphtylchlorid (fast 2 Mol.) 5 Stunden lang auf 170 bis 180°. Die entstandene braune Masse gab, mit Natronlauge und Salzsäure ausgekocht, beim Destilliren ein bald erstarrendes Oel, welches beim Umkrystallisiren das bei 135° schmelzende α-Dinaphtylketon gab. — (5) Jahresber. f. 1871, 535. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 638.

züge mit Ammoniak einen basischen, aus siedendem Alkohol in feinen verfilzten Nadeln krystallisirenden Körper, den Sie, analog Städeler's Acetonin, *Acetophenonin* nennen, obwohl er jenem in der Zusammensetzung nicht entspricht. Das Acetophenonin schmilzt bei 130°, sublimirt bei stärkerem Erhitzen und ist sehr beständig (1). Die Analysen lassen die Wahl zwischen den Formeln :



$$C_{48}H_{36}N_2 = (C_6H_5\text{–}\overset{|}{C}{=}CH\text{–}CH{=}\overset{|}{C}\text{–}C_6H_5)_3N_2$$

und

$$C_{24}H_{19}N = C_6H_5 . C \begin{array}{l} \diagup CH - C(C_6H_5) \diagdown \\ \diagdown CH{=}C(C_6H_5)\text{–}CH_2 \diagup \end{array} N.$$

Das *salzsaure Salz* bildet feine Täfelchen, die durch Wasser zersetzt werden. *Nitroacetophenonin* entsteht beim Eintragen in gekühlte rauchende Salpetersäure und scheidet sich auf Wasserzusatz als harzige Masse ab, welche aus heifsem Aether in gelblichen Nadeln krystallisirt. Bei Annahme der zweiten Formel ist es $C_{24}H_{16}(NO_2)_3$. Der Versuch, Acetophenonin durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bei 150 bis 180° auf Acetophenon darzustellen, gab kein günstiges Resultat. — Der beim Behandeln der Reactionsmasse mit Salzsäure ungelöste Theil erwies sich als ein Kohlenwasserstoff C_8H_6 oder wahrscheinlicher $C_{24}H_{18}$ d. h. *Triphenylbenzol*, entstanden analog der Bildung des Mesitylens aus Aceton nach der Gleichung $3 C_6H_5 . CO . CH_3 = 3 (C_6H_5 . C . CH) + 3 H_2O$. Er entsteht auch bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Acetophenon. Das Triphenylbenzol schmilzt bei 167 bis 168° und destillirt erst bei sehr hoher Temperatur; es ist leicht löslich in absolutem Alkohol und Benzol, schwer in Aether, woraus es in kurzen wohlausgebildeten Prismen, wie es scheint des rhombischen Systems, krystallisirt. Von Oxydationsmitteln wird es

(1) Ueber eine mehrere Zoll lange Schicht von glühendem Natronkalk destillirt es unzersetzt (giebt namentlich kein Anilin), durch Kochen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder mit Chromsäure, in Eisessig gelöst, wird es nicht angegriffen.

sehr schwer angegriffen. — Die Reaction von Anilin und Phosphorsäureanhydrid auf Aceton verläuft viel glatter. Es entsteht hierbei eine basische, zwischen 200 und 220° siedende Flüssigkeit, nach vorläufigen Versuchen von der Zusammensetzung $C_9H_{11}N = (CH_3)_2.C.N.C_6H_5$, daneben unter gewissen Umständen ein schön blauer Farbstoff.

Der früher von A. Emmerling und C. Engler (1) als secundärer Aethylbenzolalkohol beschriebene, bei Einwirkung von *Natriumamalgam* auf *Acetophenon* erhaltene Körper ist nach neueren Versuchen Derselben (2) das *Pinakon* des Acetophenons $(C_6H_5.CHO.CH_3)_2$. Es krystallisirt aus verdünntem Weingeist in langen Spiefsen, aus dem gleichzeitig (s. unten) entstehenden Acetophenonalkohol in Krystallen des quadratischen Systems. *Secundärer Aethylbenzolalkohol* entsteht gleichzeitig neben dem Keton und ist in dem bei 190 bis 210° übergehenden Antheil des Rohproducts enthalten. Er bildet eine farblose, stark lichtbrechende, höchst unangenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·013 und 202 bis 203° Siedep., nicht löslich in Wasser, in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Durch trockenes salzsaures Gas entsteht schon in der Kälte ein Chlorid, welches sich leicht mit Alkohol, schwer mit Ammoniak umsetzt. Das aus dem Pinakon durch Phosphorchlorid entstehende Chlorid ist wahrscheinlich damit identisch.

C. Engler und A. Leist (3) haben *Acetocinnamon* durch trockene Destillation eines Gemisches von essigsaurem und zimmtsaurem Kalk dargestellt. Das zuerst erhaltene Oel (35 Proc. des zimmtsauren Kalks) wird fractionirt. Die bei 220 bis 270° siedenden Antheile enthalten das *Acetocinnamon*, $C_6H_5CH{=}CH{-}CO{-}CH_3$, eine angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·008 und dem Siedep. 240 bis 241°; es verbindet sich mit Disulfiten zu krystallisirten Verbindungen, aus welchen es durch verdünnte Schwefelsäure sofort rein erhalten wird,

(1) Jahresber. f. 1871, 462. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1005. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 254.

giebt nitrirt und dann oxydirt Para- und Metanitrobenzoësäure (Beilstein und Kuhlberg) und wird durch nascirenden Wasserstoff in einen *Pseudobutylbenzolalkohol* $C_{10}H_{14}O$ $= C_6H_5.CH_2.CH_2.CH\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases}$ übergeführt, der bei 68° schmilzt und mit Thymol, Cymophenol und Cuminalkohol isomer ist. — Die unter 220° siedenden Antheile enthalten Benzol, Toluol, einen Kohlenwasserstoff C_8H_8 oder $C_{10}H_{12}$ und Styrol; die zwischen 290 und 330° aufgefangenen einen bei 117° schmelzenden Kohlenwasserstoff C_nH_n (vielleicht ein *Polystyrol*), der sich aus dem Destillat allmählich in Tafeln ausscheidet; das über 330° Uebergehende enthält u. A. einen Körper $C_{20}H_{18}O$ (vielleicht ein Mesityloxyd des Acetocinnamons). Das eigentliche Keton der Zimmtsäure konnte nicht aufgefunden werden, auch nicht bei Destillation des zimmtsauren Kalks für sich, wobei viel Polystyrol (?) entsteht. — Engler u. Leist prüften (1) noch andere Methoden zur Darstellung des Acetocinnamons. Zimmtaldehydnatrium wurde mit gleichem Gewicht Methyljodid 24 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt, dann destillirt. Das zwischen 240 und 245° Uebergehende enthielt Acetocinnamon, aber nur 5 Proc. des Zimmtaldehyds. — Gleiche Moleküle Zimmtaldehyd und Methylalkohol einen Tag lang mit überschüssigem trockenem Chlorzink im Sieden erhalten gaben ein Product, das Acetocinnamon enthielt, aber wiederum in sehr geringer Menge. Die Anwendung wasserfreier Phosphorsäure gab keine günstigeren Resultate (2).

Th. D. Barry (3) hat das *Propiophenon (Aethylphenylketon)* $C_6H_5.CO.C_2H_5$ aus benzoësaurem und propionsaurem Cal-

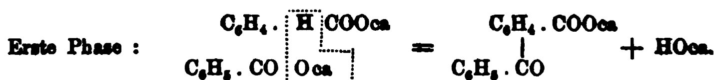
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 257. — (2) Ebenso erhielten Engler und Leist geringe Mengen von Acetophenon (dasselbe bildet nach Ihnen mit Disulfiten *keine* Verbindung) aus Bittermandelöl und Methylalkohol, dagegen nicht Benzophenon aus Bittermandelöl und Phenol. Der Hauptsache nach verlaufen die Reactionen in anderer Richtung, indem Verbindungen entstehen, welche in die Classe der von Baeyer aus Aldehyden und Phenol erhaltenen gehören. So wurde neben Acetocinnamon ein rother, neben Acetophenon ein violetter Farbstoff erhalten. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1006.

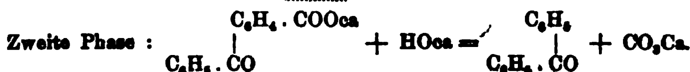
cium dargestellt und genauer studirt. Es siedet bei 208 bis 210° (1) und bildet mit Natriumdisulfit keine Verbindung. Salpetersäure erzeugt je nach der Art der Einwirkung krystallisirtes *Nitropropiophenon* $C_6H_4.NO_2.CO.C_2H_5$ oder syrupartiges. Ersteres wird durch Reduction in *Amidopropiophenon* übergeführt, welches selbst syrupartig ist, aber mit Salzsäure ein krystallisirbares Salz giebt, dessen Verbindung mit Platinchlorid körnige Krystalle $(C_6H_4(NH_2).CO.C_2H_5, HCl)_2PtCl_4$ bildet. — Natriumamalgam führt es in *secundären Propylbenzolalkohol* $C_6H_5.CH(OH).C_2H_5$ vom Siedep. 210 bis 211° über; daneben entsteht wahrscheinlich das Pinakon des Propiophenons.

Aus mehreren Abhandlungen von W. Städel (2) über Bildung und Zersetzung der Ketone entnehmen wir hier nur das Thatsächliche, in Betreff der theoretischen Erörterungen auf das Original verweisend. — *Benzophenon* geht durch Schmelzen mit Kali bei niedrig gehaltener Temperatur leicht und fast vollständig in Benzoësäure über. (*Anthrachinon* giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat und so viel Wasser, daſs die Masse auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt, eine Säure, die schwerer löslich ist und höher schmilzt als Benzoësäure). Das aus Benzophenon dargestellte *Dinitrobenzophenon* (3) bildet farblose, bei 120° schmelzende Blättchen und geht durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in eine in gelblichen Nadeln krystallisirende Base über, deren salzsaures Salz dicke hellgelbe Krystalle bildet. Erhitzt man Benzophenon mit dem 10fachen Gewicht Zinkstaub, so destillirt ein (beim Abkühlen erstarrendes) Oel, aus welchem sich auf Zusatz von Alkohol allmählich Krystalle ausscheiden, während die von denselben getrennte Flüssigkeit nach dem Verjagen des Alkohols gröſstentheils bei 255 bis 265° überdestillirt. Die Krystalle bilden nach dem Umkrystallisiren aus heiſsem Alkohol feine farblose Nadeln oder dicke Säulen vom Schmelzpunkt 199 bis 200°; sie sind wahrscheinlich Tetra-

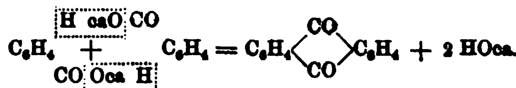
(1) Vgl. Popoff, Jahresber. f. 1871, 525. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 178 u. 189. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1872, 468.

phenyläthylen $C_2H_2(C_6H_5)_4$. Das bei 255 bis 265° siedende Oel ist wahrscheinlich Diphenylmethan. Nach einer späteren, auf der Naturforscherversammlung in Wiesbaden gemachten Mittheilung (1) entstehen beim Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub drei Kohlenwasserstoffe : $C_{13}H_{10}$ oder $C_{26}H_{20}$ (Tetraphenyläthylen), $C_{13}H_{11}$ oder $C_{26}H_{22}$ (wahrscheinlich $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . CH_2 . C_6H_5$) und $C_{13}H_{12}$ (Diphenylmethan). — Von den theoretischen Betrachtungen des Verfassers mögen hier nur die Formeln einen Platz finden, nach welchen Er sich die Entstehung von Benzophenon und die untergeordnete von Anthrachinon (2) aus benzoësaurem Calcium vorstellt. Entweder verläuft nämlich die Reaction in zwei Phasen :





Oder nach der Gleichung :



Nach J. Beckmann (3) entsteht bei der Behandlung von *Benzophenon* mit *rauchender Schwefelsäure* neben der Benzophenonsulfosäure Städel's (4) ein Körper $C_{13}H_8SO_3$, welcher zum Benzophenon in derselben Beziehung zu stehen scheint, wie das Sulfobenzid zum Benzol, also vielleicht die Formel



$CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}SO_2$ besitzt. Er scheidet sich beim Verdünnen des Rohproducts mit Wasser in Flocken aus und krystallisirt aus Alkohol, Aether oder Chloroform, worin er leicht löslich ist, in bei 186 bis 187° schmelzenden Nadeln oder Prismen. — Das *Chlorid* der *Benzophenondisulfosäure* bildet bei 134° schmelzende Krystalle $CO(C_6H_4 . SO_2Cl)_2$.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1401. — (2) Jahresber. f. 1872, 469. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1112. — (4) Jahresber. f. 1872, 607.

A. Popoff (1) erhielt bei der *Oxydation von Dibenzylketon* $(C_6H_5 . CH_2)_2CO$ Benzoësäure und Kohlensäure. Für das Nichtauftreten der erwarteten Phenylessigsäure findet Er eine Erklärung in der schon von Müller und Strecker beobachteten leichten Oxydirbarkeit dieser Säure. Flüssiges Dibenzylketon krystallisirt auf Zusatz von Natriumdisulfit, die Krystalle sind aber keine Doppelverbindung, sondern reines, bei 30° schmelzendes, bei 320 bis 321° siedendes Dibenzylketon. — Normales *Propylphenylketon* $C_6H_5 . CO . C_3H_7$ lieferte bei der *Oxydation* Benzoësäure und Propionsäure. Der Keton bildet eine aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedep. 218 bis 221° und dem spec. Gew. 0·992 bei 15°; mit Natriumdisulfit bildet er keine Verbindung. — E. Schmidt und E. Fieberg (2) haben dasselbe, durch Destillation von benzoësaurem und buttersaurem Calcium erhaltene *Propylphenylketon* genauer untersucht. Sie fanden den Siedep. bei 220 bis 222°, das spec. Gew. = 0·990 bei 15°, das Verhalten gegen Disulfite und bei der Oxydation übereinstimmend mit Popoff. Salpetersäure giebt bei gemäfsigter Einwirkung Nitroderivate, bei heftigerer fast nur Benzoësäure und Nitrobenzoësäure. Durch Behandlung des Ketons in verdünnter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam wurde das Pinakon $(C_6H_5\text{-}CH\text{-}C_3H_7)_2O_2$ als ein fester, bei 64° schmelzender Körper, und eine Flüssigkeit erhalten, die wahrscheinlich Pseudobutylphenylalkohol enthält. Brom giebt ein mit Wasserdämpfen destillirbares flüssiges Bromproduct.

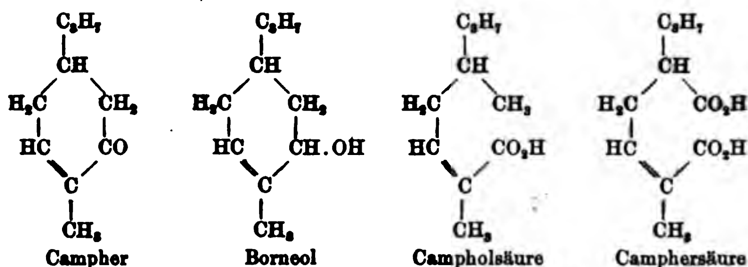
A. Popoff (3) prüfte Seine *Oxydationsregel* (4) ferner an zwei Ketonen mit secundärem Radical. *Dipseudopropylketon* $\left.\begin{matrix}CH(CH_3)_2\\CH(CH_3)_2\end{matrix}\right\}CO$, durch Destillation von isubuttersaurem Calcium erhalten (5), gab mit 5procentiger Chromsäurelösung oxydirt

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 560 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 498. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1255 (Corresp.). — (4) Jahresber. f. 1871, 525. — (5) Von gleichzeitig gebildetem Isobuttersäurealdehyd wurde der Keton durch Abscheidung jenes vermittelst Natriumdisulfit befreit; so gereinigt siedete er bei 120 bis 130°.

Isobuttersäure, Essigsäure und Kohlensäure. *Phenylpseudopropylketon* $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CO$, erhalten durch Destillation von benzoësaurem mit isobuttersaurem Calcium (Siedep. 209 bis 217°), gab bei der Oxydation Benzoësäure, Essigsäure und Kohlensäure. In beiden Fällen ist die Essigsäure und Kohlensäure als Oxydationsproduct vorübergehend entstandenen Acetons aufzufassen, beide dienen daher der erwähnten Regel zur Bestätigung.

Fuchs (1) hat das durch Destillation des Kalksalzes der Paratoluylsäure erhaltene *Diparatolylketon oxydirt.* Durch anhaltendes Kochen mit 10procentiger Chromsäurelösung wird dasselbe nicht angegriffen. Mit drei Volumen Wasser verdünnte Salpetersäure bildet daraus die entsprechende Ketonsäure $CH_3 . C_6H_4 . CO . C_6H_4 . CO_2H$. Es gelang nicht, die zweite Methylgruppe zu oxydiren.

A. Kekulé (2) theilt nach einer Discussion der von V. Meyer (3), Hlasiwetz (3), Kachler (4) und Wreden (5) aufgestellten Campherformeln Seine Ansicht über die Constitution des *Camphers* und seiner nächsten Derivate mit, welche sich durch die Formeln :



veranschaulichen läfst. In Betreff der Formel für den Campher (mutatis mutandis natürlich auch der übrigen) ist jedoch hervorzuheben, dafs in ihr zwar die relative Stellung des Methyl und des Propyl (oder Isopropyl) als bestimmt angenommen wird,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1255 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 929. — (3) Jahresber. f. 1870, 625, 626. — (4) Jahresber. f. 1872, 475. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1106 (Corresp.).

dafs dagegen für den Sauerstoff und die doppelte Bindung die relative Stellung sowohl zu einander als zu den beiden Seitenketten vorläufig unentschieden bleibt. Ueber die in Gemeinschaft mit Fleischer zur Prüfung dieser Anschauung ausgeführten Versuche über directe Bildung von Oxycymol aus Campher und aus Carvol vgl. diesen Bericht S. 430. An eine Fortsetzung Seiner (1) Studien über Verbindungen aus der Camphergruppe knüpft J. Kachler (2) sehr ausführliche theoretische Betrachtungen, welche sich auszüglich nicht wiedergeben lassen. Die Schlufsfolgerungen, die sich aus denselben ergeben, scheinen Ihm Seine früher für den *Campher* aufgestellte Formel zu bestätigen.

A. Fleischer und Aug. Kekulé (3) erhielten bei der Darstellung des Oxycymols durch Einwirkung von Jod auf Campher als Nebenproduct eine *Verbindung des Camphers mit Jodwasserstoff*. Wird das Rohproduct der Einwirkung von Jod auf Campher der Destillation unterworfen, so geht unter Entwicklung von Jodwasserstoff ein Kohlenwasserstoff (Camphin von Claus) in reichlicher Menge über. Das Destillat erstarrt beim Stehen zu einem Brei von Krystallen der Verbindung von 1 Mol. Campher mit 1 Mol. Jodwasserstoff. Die Krystalle rauchen stark an der Luft und sind sehr zerfliefslich.

F. Beilstein und A. Kupffer (4) fanden, in Uebereinstimmung mit älteren Angaben von Gladstone (5), in dem Oele von Artemisia Absinthium L. einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, einen constant bei 195° siedenden Körper $C_{10}H_{16}O$, den Sie *Absinthol* nennen und ein höher siedendes blaues Oel, identisch mit dem von Kachler (6) untersuchten blauen Kamillenöl. Trotz des abweichenden Resultates der Analysen (welche 1·9 bis 3·3 Proc. C zu wenig ergaben) und des abweichenden

(1) Vgl. Jahresber. f. 1872, 472 u. 567. — (2) Ann. Chem. Pharm. **169**, 168; über das Thatsächliche in dieser Abhandlung vgl. diesen Bericht: „Säuren" (Pimelinsäure und Sulfocamphylsäure). — (3) In der S. 429 mitgetheilten Abhandlung. — (4) Ann. Chem. Pharm. **170**, 290; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1183. — (5) Jahresber. f. 1863, 549. — (6) Jahresber. f. 1871, 808.

Siedepunktes muſs man das Absinthol mit dem von Schwanert(1) untersuchten, bei 204⁰ siedenden Antheil des Wermuthöles identisch erklären. Es giebt wie letzterer bei der Oxydation keine Camphersäure; dagegen bildet sich viel Harz (2). Das gleiche Resultat wurde beim Schmelzen mit Kali erhalten. Mit Natrium und Kohlensäure behandelt bleibt das Absinthol wesentlich unverändert, giebt weder Borneol noch Camphocarbonsäure, wie nach Baubigny (3) der Campher. Dagegen geht es bei Einwirkung von Schwefelphosphor in *Cymol* über, welches mit dem Cymol aus Campher und aus Kümmelöl identisch ist. Es siedete bei 175⁰. Das *Barytsalz* der daraus dargestellten *Cymolsulfosäure* bildete glänzende Schuppen $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$; 100 Theile Wasser lösten bei 15·8⁰ 2·877 Th. des wasserfreien Salzes. Das *Bleisalz* enthielt 3 Mol. H_2O, das *Kalksalz* $2H_2O$. Die Krystallform des letzteren wurde von M. Jerofejew (4) durchaus übereinstimmend mit der des Kalksalzes anderer Cymolsulfosäuren (aus Camphercymol, aus Kümmelöl) gefunden.

J. Kallen (5) hat gefunden, daſs der von Gerhardt unter dem Namen *Helenin* beschriebene Bitterstoff der Alantwurzel ein Gemenge zweier Substanzen ist. Erhitzt man nämlich das nach Gerhardt dargestellte, bei 72⁰ schmelzende Helenin im Luftstrom auf 50 bis 60⁰, so sublimirt ein bei 64⁰ schmelzender Körper, während der Schmelzpunkt des Rückstandes über 72⁰ steigt; denselben Körper erhält man auch durch Destillation des Gerhardt'schen Helenins mit Wasser. Zur Reindarstellung des Helenins zieht man die Wurzel mit heiſsem Alkohol aus und krystallisirt die erhaltenen Krystallnadeln, welche anfangs bei 72⁰ schmelzen, so oft um, bis der Schmelzp. auf 109 bis 110⁰ gestiegen ist; das Helenin bildet alsdann farblose, geruchlose, fade schmeckende, in Wasser fast unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln von der empirischen Formel C_6H_8O.

(1) Jahresber. f. 1863, 395. — (2) An Stelle der von Schwanert hierbei erhaltenen Camphresinsäure wurden kleine Mengen einer schwerlöslichen, nicht näher untersuchten Säure erhalten. — (3) Jahresber. f. 1868, 497.— (4) Dieser Bericht „Sulfosäuren". — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1506.

Versuche zur Darstellung von Derivaten vermittelst Brom, Salpetersäure u. s. w. waren resultatlos. — Der zweite bei 64° schmelzende Körper, der eigentliche *Alantcampher*, bleibt in der alkoholischen Mutterlauge und ist daraus schwer in reinem Zustande zu gewinnen; ein solches nicht ganz reines Präparat gab mit Phosphorpentasulfid destillirt einen Kohlenwasserstoff (Gerhardt's *Helenen)* von der Formel des *Cymols* $C_{10}H_{14}$ (ob dasselbe mit dem gewöhnlichen Camphercymol identisch ist, ist noch festzustellen). Der *Alantcampher*, dem daher wahrscheinlich die Formel $C_{10}H_{16}O$ zukommt, läſst sich rein, obwohl nur in geringer Menge, durch Destillation der Alantwurzel mit Wasser erhalten und bildet, so dargestellt, feine prismatische Nadeln von pfeffermünzähnlichem Geruch und brennend aromatischem Geschmack.

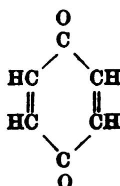
Zur Darstellung von *Monobromcampher* zu medicinischen Zwecken befolgt J. M. Maisch (1) folgendes von den Vorschriften Swarts' (2) und Perkin's (3) abweichende Verfahren. Brom (12 Th.) wird in einzelnen Portionen zu einem kleinen Ueberschuſs an Campher (13 Th.) gebracht, welcher sich in einer Retorte mit aufsteigender Kühlröhre befindet, indem man vor jedem neuen Zusatz die sich von selbst erwärmende Mischung wieder abkühlen läſst; dann erhitzt man mit eingesenktem Thermometer bis die Temperatur auf 130° gestiegen ist : das zuerst entstandene Campherdibromid zerfällt hierbei im Wesentlichen in Monobromcampher und Bromwasserstoff. Den auf 50° erkalteten Retorteninhalt löst man dann in Petroleumbenzin (12 Th.), digerirt die Lösung zur Entfernung von Bromwasserstoff mit etwas Wasser und Marmor und läſst krystallisiren. Die Krystalle werden mit Petroleumnaphtha oder Gasolin gewaschen und aus Petroleumbenzin oder Weingeist umkrystallisirt. Man erhält etwa 12 Th. Die Mutterlauge giebt beim Concentriren auf die Hälfte noch eine zweite Krystalli-

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. [illegible], 457; Pharm. J. Trans. [3] [illegible], 201 u. 221. — (2) Jahresber. f. 1862, 462. — (3) Jahresber. f. 1865, 570.

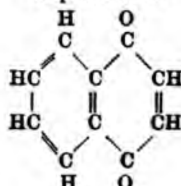
sation; dann verdunstet man sie und erhitzt den öligen Rückstand, welcher für sich keine Krystalle von Monobromcampher mehr liefert, in einer Retorte höher. Bei 260° beginnt das Oel zu sieden, während Entwicklung von Bromwasserstoffsäure eintritt. Sobald letztere nachläfst, zieht man den erkalteten schwarzen Rückstand mit Benzin aus, aus welchem dann aufs Neue eine Krystallisation von Bromcampher erhalten wird. Bezüglich der näheren Details des Verfahrens mufs auf die Abhandlung verwiesen werden. Von den angegebenen Eigenschaften des Monobromcamphers $C_{10}H_{15}BrO$ seien der Schmelzp. 67° und der Siedep. 274° (bei welchem jedoch theilweise Zersetzung eintritt) erwähnt.

Th. Petersen (1) stellte Betrachtungen über die *Chinonkörper* an, auf deren ersten Theil wir nicht näher eingehen, da die hier als Grundlage der Betrachtung angenommene Verdoppelung der Chinonformel mit der Dampfdichtebestimmung des Chinons durch Hofmann (2) im Widerspruch steht (3). In einem zweiten Abschnitt gelangt Petersen zu nachstehenden Formeln für das Benzochinon und Naphtochinon :

Benzochinon



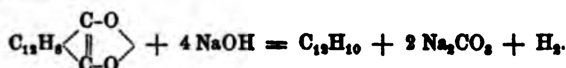
Naphtochinon



Aus Veranlassung Seiner Beobachtung, dafs Phenanthrenchinon beim Schmelzen mit Aetzkali reichliche Mengen von Diphenyl giebt, hat C. Gräbe (4) das Verhalten der *Chinone*

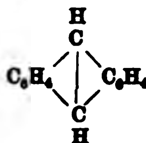
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 400. — (2) Jahresber. f. 1870, 629. — (3) Petersen hat, wie es scheint, übersehen, dafs Seine Erklärung der Bildung von Dichlorchinon aus Trichlorphenolsilber über die Herkunft zweier Sauerstoffatome im Unklaren läfst; auch, wie Er sich die Bildung von Chinon aus Benzidin vorstellt, geht aus Seiner Formel nicht klar hervor. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 63.

beim Glühen *mit Natronkalk* studirt. *Phenanthrenchinon* giebt bei starkem Glühen mit der 15fachen Menge Natronkalk fast die theoretische Menge *Diphenyl* neben einem rothgefärbten höhersiedenden Nebenproduct, das wahrscheinlich mit dem Diphenylenketon von Ostermeyer und Fittig (1) identisch ist. Die Ansicht der genannten Autoren, dafs sich das Phenanthren vom Diphenyl herleitet, findet durch diese Reaction ihre directe Bestätigung und die aufgelöste Formel des Phenanthrens ist sonach $C_{12}H_8\langle\begin{smallmatrix}CH\\ \|\\ CH\end{smallmatrix}$ und, weiter aufgelöst, wahrscheinlich $\begin{smallmatrix}C_6H_4\text{-}CH\\ | \quad \|\\ C_6H_4\text{-}CH\end{smallmatrix}$. Ueber die relative Stellung der Seitenketten zur Bindungsstelle der Phenylgruppen läfst sich aber vor der Hand nichts entscheiden. Die Zersetzung des Chinons verläuft nach der Gleichung :



$$C_{12}H_8\langle\begin{smallmatrix}C\text{-}O\\ \|\\ C\text{-}O\end{smallmatrix}\rangle + 4\,NaOH = C_{12}H_{10} + 2\,Na_2CO_3 + H_2.$$

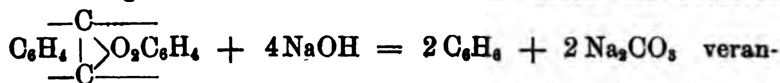
Anthrachinon lieferte, mit Natronkalk geglüht, als Hauptproduct Benzol neben sehr geringen Mengen von Diphenyl, wie sie auch bei der Bildung des Benzols aus benzoësaurem Kalk auftreten. Da beim Phenanthrenchinon *kein* Benzol auftrat, so spricht das Verhalten des Anthrachinons dafür, dafs im Anthracen die Benzolkerne nicht direct verbunden sind und dafs demselben mit grofser Wahrscheinlichkeit die Formel



zukomme, welche W. A. van Dorp (2) auf Grund Seiner Synthese des Anthracens aufstellte, und auch schon früher von Gräbe und Liebermann als weniger wahrscheinlich hinge-

(1) Jahresber. f. 1872, 431. — (2) Jahresber. f. 1872, 426.

stellt war. Die Seitenketten haben wenigstens in *einem* der Benzolkerne die Stellung 1, 2. Das Anthrachinon und seine Zersetzung durch Natronkalk läfst sich durch die Formel:



schaulichen, es verhält sich demnach wie ein Doppelaceton $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$, dessen Bildung seiner Zersetzung auch vorangehen mag. — *Chrysochinon* lieferte in ähnlicher Weise behandelt einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$, beim *Pyren* wurde die Bildung eines festen Körpers unter denselben Umständen vorläufig qualitativ constatirt.

M. S. Southworth (1) hat die Versuche von Borgmann (2) über Bildung *gechlorter Toluchinone* durch Einwirkung von chlors. Kali und Salzsäure auf das Kresol des Steinkohlentheers mit den reinen isomeren Kresolen wiederholt. Die befolgte Methode war genau die von Gräbe (3) angegebene. 1) *Metakresol*, welches nach der Angabe von Engelhardt und Latschinoff (4) mit der Abänderung dargestellt war, dafs auf 100 g Thymol 50 statt 35 g Phosphorsäureanhydrid angewendet wurden, färbte sich beim Behandeln mit Salzsäure und chlors. Kali zuerst fast schwarz, dann tief roth und sank endlich in kleinen, gelben, rasch erstarrenden Kügelchen zu Boden. Durch Waschen derselben mit Wasser und Destillation mit Wasserdampf wurde *Dichlortolumetachinon* $C_7H_4Cl_2O_2$ als gelbe krystallinische Masse erhalten. Aus Alkohol krystallisirt dasselbe in gelben durchsichtigen Tafeln, die sich am Lichte allmählich bräunen. Es ist wenig löslich in Wasser, ziemlich in kaltem, sehr leicht in siedendem Alkohol und in Aether. Der Schmelzpunkt liefs sich nicht bestimmen, da es schon wenig über 100° unter theilweiser Zersetzung sublimirt. In Natron-

(1) Ann. Chem. Pharm. **168**, 267. — (2) Jahresber. f. 1869, 459. — (3) Jahresber. f. 1868, 649. — (4) Jahresber. f. 1869, 451; daselbst als γ-Kresol bezeichnet.

lauge löst es sich mit brauner Farbe. *Dichlortolumetahydrochinon* $C_7H_6Cl_2O_2$ entsteht aus der vorigen Verbindung durch Uebergiefsen mit wässeriger schwefliger Säure, wobei sich dieselbe zuerst tief braun, bald aber rein weifs färbt, und wird durch Umkrystallisiren aus heifsem, schweflige Säure enthaltendem Wasser gereinigt. Es ist wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in langen glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die $1\frac{1}{2}$ oder $2H_2O$ enthalten und dieses bei 100° verlieren. In Alkohol und Aether löst es sich leicht. Die Lösungen färben sich an der Luft bräunlich. In Kalilauge löst es sich mit tief rother Farbe. Es sublimirt unzersetzt und schmilzt bei 167 bis 169°. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht eine aus Alkohol in kleinen farblosen Nadeln krystallisirende Acetylverbindung vom Schmelzp. 122 bis 124°. Ein Versuch, das Chlor mit Natriumamalgam zu entfernen, gelang nicht. — Eine höher gechlorte Verbindung war aus Metakresol nicht zu erhalten. 2) *Parakresol,* aus reinem toluolparasulfos. Kalium mit Kalihydrat bereitet und bei 197 bis 198° siedend, gab auf gleiche Art behandelt keine krystallisirbare Verbindung, sondern eine dickflüssige chlorreiche Masse, die jedenfalls kein gechlortes Chinon enthielt, da sie mit schwefliger Säure keine Spur einer in Wasser löslichen Hydroverbindung gab. Die Parastellung scheint also die Chinonbildung zu verhindern. 3) *Orthokresol,* welches bei etwa 190° siedete und noch etwas Parakresol enthielt, da das zur Darstellung angewendete toluolorthosulfos. Kalium von Spuren des Parasalzes nicht zu befreien war, gab bei der Behandlung mit Salzsäure und chlors. Kalium ein Gemisch von *Di-* und *Trichlortoluorthochinon.* Nach der Ueberführung in die Hydroverbindungen, welche hier nur durch Erhitzen mit wässeriger schwefliger Säure in zugeschmolzenen Röhren auf 100° gelang, liefsen sich beide durch Destillation mit Wasser trennen. Das *Dichlortoluorthohydrochinon* $C_7H_6Cl_2O_2$ ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Es scheidet sich aus der heifsen wässerigen Lösung in weifsen federigen Krystallen ab, die in kaltem Wasser ziemlich, in heifsem leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind.

Es schmilzt bei 119 bis 121° und sublimirt in schönen glänzenden Nadeln. Das *Trichlortoluorthohydrochinon* bleibt beim Destilliren in der rückständigen Flüssigkeit gelöst und scheidet sich daraus beim Erkalten in langen nadelförmigen Krystallen ab, die nach der Reinigung bei 211 bis 212° schmelzen. Seine Menge war stets gering. Es ist mit der von Borgmann beschriebenen Verbindung identisch, woraus zu schliefsen, dafs Orthokresol ein wesentlicher Bestandtheil des Steinkohlentheer-Kresols ist. — Versuche, die Kresole durch Oxydation in Toluchinon überzuführen, hatten keinen Erfolg.

R. Fittig (1) hat durch Behandlung von salzs. Diamidomesitylen mit schwachen Oxydationsmitteln (Eisenchlorid, sehr verdünnte Lösung von Chromsäure) wie Er vermeinte *Mesitylenchinon* aber später (2) erkannte *Oxyxylolchinon* $C_6H(CH_3)_2(OH)O_2$ dargestellt. Dasselbe bildet lange schön rothe Nadeln vom Schmelzp. 101 bis 102°, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser. Die Lösungen sind gelb und werden durch die geringsten Spuren von Alkalien tief violettroth, durch Säuren wieder gelb, so dafs das Chinon ein weit empfindlicheres Reagens ist, als Lackmus, Curcuma u. s. w. (Toluchinon zeigt eine ähnliche Reaction).

Cörulignon nennt C. Liebermann (3) eine Substanz, welche vom Fabrikanten Lettenmayer bei der Reinigung des Holzessigs beobachtet war, wobei sie sich als blauschillernde Haut an der Oberfläche der Flüssigkeit zeigt und allmählich zu Boden sinkend einen bläulichen Absatz veranlafst. Um aus dem Rohmaterial, einer mit mechanischen Verunreinigungen untermischten blauvioletten Masse, welche sich unter dem Mikroskop als in kleinen violetten Nadeln krystallisirt erwies, die reine Substanz zu gewinnen, wurde dasselbe in der Kälte oder bei 30° (bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein) mit Phenol behandelt und die filtrirte Lösung mit Alkohol oder Aether ge-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1399 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 16. — (3) Ann. Chem. Pharm. **169**, 221; Chem. News **27**, 37; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 746 u. 1873, 381.

fällt (1). Das *Cörulignon* scheidet sich hierbei in dunkel stahlblau glänzenden Nadeln aus, die man zur Entfernung des Phenols wiederholt mit Alkohol auskochen mufs. In den üblichen Lösungsmitteln ist das Cörulignon so gut wie unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich, wie schon v. Fehling fand, mit charakteristischer, schön kornblumenblauer Farbe. Die Färbung wird durch kleine Mengen Eisessig oder Wasser nicht verändert (Unterschied von Chrysochinon), geht aber bei gröfserem Wasserzusatz in fuchsinroth über; viel Wasser bewirkt einen braunen Niederschlag. Löst man etwas gröfsere Mengen der Substanz in wenig Schwefelsäure, so entstehen unter Erwärmung und Rothfärbung weiter unten beschriebene Zersetzungsproducte, während gleichzeitig der Geruch nach schwefliger Säure auftritt. Die Lösungen in Alkalien färben sich bei gelindem Erwärmen erst dunkelgrün, dann gelb (in alkoholischer Lösung entsteht gleichzeitig ein gelber Niederschlag); erhitzt man bis zum Schmelzen des Kalis, so bleibt die Masse gelb, löst sich aber nun in Wasser mit intensiver Purpurfarbe. Reductionsmittel verändern das Cörulignon sehr bald. Schwefelammonium reducirt es unter Zischen und Erwärmung, Zinkstaub und Alkalilauge geben beim Kochen damit eine erst grüne, dann gelbe, zuletzt farblose Lösung (ähnlich wirkt Natriumamalgam), Zinn und Salzsäure ein weifses Pulver. Durch Glühen mit Zinkstaub entsteht ein anfangs öliger Kohlenwasserstoff. Das Cörulignon besitzt die Formel $C_{16}H_{16}O_{6}$. Es verbrennt sehr schwer. — *Hydrocörulignon*, $C_{16}H_{18}O_{6}$. Zur Darstellung desselben suspendirt man am besten Cörulignon in kochendem Wasser und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung ein (2), oder man reducirt es mit Zinn und Salzsäure;

(1) Läfst man statt dessen die Phenollösung auskrystallisiren, so erhält man lange cantharidenartig grünglänzende Nadeln, wahrscheinlich eine Verbindung von Cörulignon mit Phenol. — (2) Bei einem Versuch wurde der hierbei ausgeschiedene Schwefel bestimmt und = 10·7 Proc. des Cörulignons gefunden; diefs beweist, dafs die Zersetzung nach der Gleichung $C_{16}H_{16}O_{6} + H_{2}S = C_{16}H_{18}O_{6} + S$, welche 10·5 Proc. Schwefel erfordert, verläuft und nicht etwa nach einer Gleichung $C_{32}H_{34}O_{12} + H_{2}S = 2\,C_{6}H_{18}O_{6} + S$ (diese würde 6·2 Proc. Schwefel erfordern).

in beiden Fällen wäscht man die entfärbte ungelöst gebliebene Substanz mit Wasser gut aus und krystallisirt aus kochendem Alkohol um. Man erhält so das Hydrocörulignon in farblosen Prismen oder auch in gröfseren glänzenden, sich aber allmählich braunfärbenden Krystallen des (nach Rammelsberg's Bestimmung) monoklinen Systems mit dem Axenverhältnifs a : b : c = 1·64 : 1 : 0·76 und dem Winkel o = 73°4'; bisweilen auch in länglichen Blättchen. Auch die alkoholische Lösung färbt sich an der Luft allmählich braun; Wasser scheidet aus ihr die Substanz in kleinen farblosen Nadeln ab. Aus überhitztem Wasser (200°) krystallisirt das Hydrocörulignon in solllangen asbestartigen Nadeln, aus Benzol in kleinen farblosen Krystallen; in Aether ist es sehr wenig, in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. Es schmilzt bei etwa 190° und giebt höher erhitzt ein krystallinisch erstarrendes Destillat, während ein grofser Theil verkohlt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber, beim Erwärmen fuchsinrother Farbe; die gelbe Lösung wird durch etwas Chromsäure sofort blau gefärbt unter Rückbildung von Cörulignon. Ebenso wird es auch in alkoholischer Lösung sehr leicht durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Chromsäure, Brom, Jod, Salpetersäure, Silbernitrat) und bei längerem Stehen auch schon durch den Sauerstoff der Luft oxydirt und scheidet sich hierbei in makroskopischen violetten Nadeln aus. Die leichte Oxydirbarkeit des Hydrocörulignons, seine Fähigkeit, theilweise unzersetzt zu destilliren, und seine merkliche Löslichkeit in Essig, gegenüber der Unlöslichkeit des weder für sich noch mit Dämpfen flüchtigen Cörulignons machen es wahrscheinlich, dafs es als solches im Essig vorkommt und erst durch nachträgliche Oxydation in Cörulignon übergeht (1), welches zum

(1) Diese Voraussetzung wurde durch Kenntnifsnahme des Lettenmayer'schen Fabrikationsverfahrens vollständig bestätigt. Die hierbei durch Destillation von essigsaurem Kali mit Salzsäure über freiem Feuer erhaltene „rohe Essigsäure" wird mit geringen Mengen von saurem chromsaurem Kali versetzt, worauf sich allmählich das Cörulignon ausscheidet. Die Menge dieses rohen (80 procentigen) Cörulignons, welche bei directer Feuerung 1 Prom. der Säure betragen mag, konnte durch Destillation mit Dampf sehr vermindert werden. Liebermann hat dann selbst einige Versuche angestellt, um zu erfahren, ob

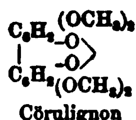
Hydrocörulignon im Verhältniſs eines Chinons zu seinem Hydrochinon steht. *Hydrocörulignonnatrium* $C_{16}H_{16}Na_2O_6$ (bei 140° getrocknet) fällt aus einer alkoholischen Lösung des Hydrochinons durch Natriumalkoholat in gelben Flocken, die man mit warmem Alkohol auswäscht. Trocken ist es an der Luft ziemlich beständig, feucht wird es bald grün und dann violett. Beim Befeuchten mit Wasser tritt sofort stark alkalische Reaction ein. *Hydrocörulignonkalium* $C_{16}H_{16}K_2O_6$ (bei 150° getrocknet) wird auf analoge Art erhalten. Die beschriebenen Verbindungen entstehen auch bei der Einwirkung der Alkalien auf Cörulignon und sind in den hierbei entstehenden, bereits oben erwähnten gelben Lösungen resp. Niederschlägen enthalten; das sich gleichzeitig nothwendig bildende Oxydationsproduct wurde nicht genau festgestellt, ist aber wahrscheinlich mit der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Cörulignon entstehenden Verbindung identisch. *Diacetylhydrocörulignon* $C_{16}H_{16}(COCH_3)_2O_6$ entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von Hydrocörulignon oder auch Cörulignon mit Essigsäureanhydrid auf 170°. Farblose, zwischen 217 und 225° schmelzende Säulen. Es wird in der Kälte durch Alkalien nicht verändert, durch Eisenchlorid weder gefärbt noch gefällt, enthält also kein Phenolhydroxyl mehr. *Dibenzoylhydrocörulignon* $C_{16}H_{16}(COC_6H_5)_2O_6$, durch Erhitzen mit Benzoylchlorid im Rohr auf 170° oder bequemer mit Benzoësäureanhydrid im Kölbchen auf 150° dargestellt, bildet farblose, glänzende, benzoësäureähnliche Nadeln vom Schmelzp. 244°. *Hexaoxydiphenyl* $C_{12}H_{10}O_6$ bildet sich neben Methyljodid resp. Methylchlorid (welches durch Ueberführung in Essigsäuremethyl-

einer bestimmten Holzart oder gewissen bekannten Bestandtheilen des Holzes die Eigenschaft, Cörulignon zu bilden, zukommt. Die durch Destillation von 1 bis 2 Pfund Substanz aus Kupferretorten erhaltene wässerige Flüssigkeit wurde mit überschüssiger Dichromatlösung versetzt und der nach mehrtägigem Stehen in allen Fällen (auſser bei Cellulose) entstandene braune Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Essigsäure ausgekocht, wobei das Cörulignon zurückblieb. So gaben 2 Pfund Buchenholz 1 g reines Cörulignon, 1 Pfund Eichenrinde nur Spuren, reine Cellulose keine Spur, ebensowenig die Absätze aus Gelb- oder Rothholzextract. Auch im Buchenholztheerkreosot konnte merkwürdigerweise kein Cörulignon nachgewiesen werden.

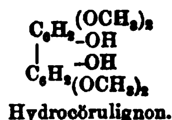
äther sicher constatirt wurde) beim Erhitzen von Hydrocörulignon mit Jodwasserstoffsäure und wenig rothem Phosphor auf 170° oder mit Salzsäure auf 180 bis 200°. Der aus Salzsäure und dunkler krystallinischer Substanz bestehende Rohrinhalt wird rasch filtrirt, der Filterrückstand oberflächlich abgewaschen, schnell auf Thonplatten abgetropft und aus möglichst wenig kochendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so die Substanz in äufserst dünnen glänzenden Blättchen, welche sich beim Abfiltriren zu einer der Silberfolie nicht unähnlichen Masse zusammenlagern. Das Hexaoxydiphenyl ist im reinen Zustande ganz beständig, löst sich leicht in Alkohol, weniger in Wasser und ist besonders ausgezeichnet durch die schön blauviolette Farbe, welche es mit Alkalilösungen giebt. Die Zahl der in ihm enthaltenen Wasserreste ist durch die Darstellung des *Acetylhexaoxydiphenyls* $C_{12}H_4(C_2H_3O)_6O_6$ und des *Propionylhexaoxydiphenyls* $C_{12}H_4(C_3H_5O)_6O_6$ festgestellt. Ersteres bildet farblose, bei 145° schmelzende Krystalle, letzteres zu Haufen gruppirte Krystallnadeln. Beide werden durch Alkalien in der Kälte nicht verändert, beim Erwärmen tritt sofort die Farbenreaction des Hexaoxydiphenyls ein. Durch Erhitzen mit Zinkstaub geht das Hexaoxydiphenyl in *Diphenyl* über, wodurch bewiesen wird, dafs es sich von diesem ableitet, als dessen Pyrogallussäure es anzusehen ist. In der That zeigt das Hexaoxydiphenyl im Verhalten viel Aehnlichkeit mit dem Hämatoxylin, das nach Reim's (1) Versuchen der Pyrogallussäure nahe steht. Man mufs also annehmen, dafs die Färbung seiner alkalischen Lösungen auf Oxydation durch den Luftsauerstoff beruht. Hierfür spricht, dafs in wässerigen Lösungen von Hexaoxydiphenyl durch Baryt im ersten Augenblick ein weifser Niederschlag fällt, der aber sofort blau wird. (Auch die Niederschläge durch Metallsalze ändern ihre Farbe, so giebt Bleiacetat einen grünen, bald schwarz werdenden Niederschlag; die Acetate von Kupfer, Nickel, Kobalt, Baryum, Strontium und Magnesium

(1) Jahresber. f. 1871, 484.

im ersten Augenblick röthliche Fällung, die bald in Königsblau übergeht, allmählich Abscheidung blauer Flocken; die Acetate von Zink und Cadmium einen königsblauen Niederschlag; Eisenchlorid einen mifsfarbig blaugrauen, in concentrirter Schwefelsäure orangefarben löslich. Keine dieser Verbindungen ist in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten, ebensowenig die durch Alkohol in violetten Flocken gefällte Kaliverbindung.) Ferner spricht hierfür die gelbe Farbe seiner Kalischmelze. Es wurde schon erwähnt, dafs die Kalischmelze des Cörulignons nach längerem Erhitzen sich mit Purpurfarbe in Wasser löst. Diese Erscheinung beruht auf der (unter heftiger Gasentwickelung stattfindenden) Umwandlung des zuerst entstandenen Hydrocörulignons in Hexaoxydiphenyl, welches man nun aus der Schmelze durch Eintragen in starke Salzsäure und Ausschütteln mit Aether erhalten kann. Bei noch stärkerem Erhitzen wird die Schmelze pyrophorisch, ohne dafs das Hexaoxydiphenyl vorher ein anderes Spaltungsproduct gegeben hätte. — Zwei Verbindungen, welche wahrscheinlich als Mittelglieder zwischen dem Hydrocörulignon (resp. Cörulignon) und dem Hexaoxydiphenyl anzusehen sind, entstehen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cörulignon unter verschiedenen Bedingungen. Die eine, in gelben Nadeln krystallisirende, besitzt nach der Zusammensetzung ihrer Acetylverbindung $C_{12}H_4\begin{cases}(OCH_3)_3\\(OC_2H_3O)_3\end{cases}$ wahrscheinlich die Formel $C_{15}H_{14}O_6$, womit auch die Analyse stimmt; die andere, ein orangefarbenes Pulver, die Formel $C_{14}H_{12}O_6$. Sie bedürfen noch genauerer Untersuchung. Aus den Resultaten vorstehender Versuche ergeben sich folgende Formeln für das Cörulignon und Hydrocörulignon :



Cörulignon



Hydrocörulignon.

C. E. Groves (1) hat das bisher nur durch die Unter-

(1) Ann. Chem. Pharm. 167, 357; Chem. Soc. J. [2] 11, 209.

suchung von Th. Hermann (1) bekannte *Naphtochinon* durch Behandlung einer Lösung von Naphtalin in warmem Eisessig mit einer fast gesättigten Lösung von Chromsäure in Eisessig erhalten. Nach Vollendung der unter starker Erhitzung verlaufenden Reaction wurde mit Wasser verdünnt, das niedergeschlagene noch unreine Naphtochinon mit Wasserdampf destillirt und von hierbei mit übergegangenem Naphtalin durch längeres Stehen an einem warmem Ort oder durch abwechselnde Krystallisation aus leichtem Petroleumöl, Schwefelkohlenstoff und Alkohol befreit. Das so erhaltene Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$ bildet hellgelbe, bei etwa 125° schmelzende und schon unter 100° sublimirende Krystalle, wenig löslich in leichtem Petroleumöl und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Es ertheilt Wasserdämpfen einen stechenden Geruch, ähnlich dem des gewöhnlichen Chinons. Es löst sich in Eisessig und in concentrirter Schwefelsäure, Wasser fällt es aus diesen Lösungen unverändert; aus seiner röthlichbraunen Lösung in Alkalien fällen Säuren eine hellrothe, nicht näher untersuchte Substanz. — *Hydronaphtochinon* $C_{10}H_8O_2$ entsteht beim Kochen von Naphtochinon mit starker Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor (kalte wässerige schweflige Säure ist fast ohne Einwirkung auf Naphtochinon) und scheidet sich beim Erkalten in langen farblosen, bei etwa 176° schmelzenden Nadeln aus. Es ist leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in kaltem Wasser und heißem Benzol, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und leichtem Petroleumöl. Durch Oxydationsmittel wird es in das Chinon zurückverwandelt. — *Hydronaphtochinon* $C_{20}H_{14}O_4$ (*Naphtochinhydron*) entspricht dem grünen Chinhydron und schiefst in purpurfarbigen Krystallen beim Erkalten nach dem Kochen einer wässerigen Lösung von 1 Mol. Hydronaphtochinon mit 1 Mol. Naphtochinon an, entsteht auch direct beim Kochen von Naphtochinon mit schwacher Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor. Es

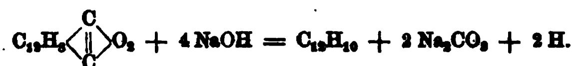
(1) Jahresber. f. 1868, 892.

geht leicht einerseits (durch Jodwasserstoff) in das Hydrochinon, andererseits in das Chinon über. — Von dem Naphtochinon Hermann's weicht das beschriebene in vieler Beziehung ab.

C. Gräbe (1) machte weitere Mittheilung über das *Phenanthrenchinon* (2). Zur Darstellung kleinerer Mengen von Phenanthrenchinon löst man Phenanthren in 4 bis 5 Theilen warmem Eisessig und fügt nach und nach eine Lösung von etwa 2·2 Theilen Chromsäure in 5 bis 6 Theilen heifsem Eisessig zu. Zur Vollendung der Reaction kocht man noch kurze Zeit am Rückflufskühler, destillirt den gröfsten Theil des Eisessigs ab und fällt aus dem Rückstand das Chinon mit Wasser. Es wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Bequemer noch läfst sich das Phenanthrenchinon von unverändertem Phenanthren (oder etwa vorhandenem Anthrachinon) durch Erwärmen des Rohproductes mit einer Lösung von saurem schwefligs. Natrium trennen. Dabei löst sich nur das Phenanthrenchinon auf. Aus dieser Lösung wird es durch Säuren wieder gefällt und ist nach einmaligem Umkrystallisiren sofort rein. Es löst sich kaum in kaltem Wasser, ein wenig mehr in heifsem. In Alkohol ist es nicht sehr reichlich löslich. Aether und Benzol lösen es leichter, ebenso Eisessig, der sich zum Umkrystallisiren am Besten eignet. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte, indem eine röthlichbraune oder schmutziggrüne Flüssigkeit entsteht, die schliefslich braun wird; Wasser fällt daraus unverändertes Phenanthrenchinon. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° entsteht noch keine Sulfosäure und bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein. Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid bei 100° entsteht eine Disulfosäure, die beim Schmelzen mit Kali keine der Alizarinbildung entsprechende Farbenreaction zeigt. — Das bei Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Phenanthrenchinon entstehende *Dinitrophenanthrenchinon* $C_{14}H_6O_2(NO_2)_2$ krystallisirt aus Eisessig in gelben seideglänzenden Blättchen, die in Alkohol

(1) Ann. Chem. Pharm. 167, 139. — (2) Jahresber. f. 1872, 429.

und Benzol sehr wenig, etwas reichlicher in Eisessig löslich sind. Es schmilzt über 280° und läſst sich bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Durch Schwefelnatrium wird es leicht reducirt. — Erwärmt man Phenanthrenchinon mit Kalilauge von 1·3 spec. Gew., so wird es rasch schmutziggrün und beim Eindampfen löst sich ein Theil mit rothbrauner Farbe, indem Phenanthrenhydrochinon (s. u.) entsteht. Auf Zusatz von Wasser und bei Luftzutritt scheidet sich das grüne *Phenanthrenchinhydron*kalium aus. Erwärmt man noch stärker, so wird schlieſslich die Schmelze farblos und bildet sich Diphenyl. Noch leichter und fast quantitativ entsteht das Diphenyl aus Phenanthrenchinon, wenn man letzteres mit Natronkalk glüht:



$$C_{12}H_8\langle\begin{smallmatrix}C\\\|\\C\end{smallmatrix}\rangle O_2 + 4\,NaOH = C_{12}H_{10} + 2\,Na_2CO_3 + 2\,H.$$

Das Phenanthrenchinon wird durch Schwefelammonium, Schwefelkalium, Zinkstaub und verdünnte Natronlauge, sowie durch schweflige Säure verhältniſsmäſsig leicht zu *Phenanthrenhydrochinon* $C_{14}H_8(OH)_2$ reducirt. Sehr langsam erfolgt diese Reaction durch wässerige schweflige Säure schon in der Kälte, leicht beim Erhitzen auf 100°. Leichter wie durch eine wässerige Lösung gelingt die Reduction durch Anwendung einer alkoholischen Lösung von schwefliger Säure. Sie vollendet sich hier schon nach einigen Tagen in der Kälte. Schneller läſst sich die Ueberführung in das Hydrochinon bewirken, wenn man Phenanthrenchinon mit Alkohol erwärmt und gleichzeitig schweflige Säure zuleitet, bis sich alles gelöst hat. Während des Erkaltens läſst man noch schweflige Säure zutreten. Zweckmäſsig ist es, wenn die Lösung zur Vollendung der Reduction dann noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt. Hat sich nicht alles gelöst, so filtrirt man und fällt dann das Phenanthrenhydrochinon mit Wasser aus. Statt Alkohol läſst sich auch bei obigem Verfahren Eisessig anwenden. Die Krystalle werden auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen, in das man zur Verdrängung der Luft Kohlensäure eingeleitet hat. Auch ist es gut, in den Trichter Kohlensäure

einzuleiten, um jede Oxydation zu verhindern. Gröſsere Krystalle lassen sich ganz farblos erhalten, feinere nehmen leicht eine schwach bräunliche Färbung an. Man trocknet dieselben über Schwefelsäure in einem luftleeren oder mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator. Das Phenanthrenchinon krystallisirt in Nadeln und ist trocken ziemlich beständig. Wird es mit Wasser bei Luftzutritt gekocht, so oxydirt es sich nach und nach, indem zuerst ein braunschwarzes krystallinisches Chinhydron und dann Phenanthrenchinon entsteht. In Wasser, besonders in heiſsem, ist das Phenanthrenhydrochinon nicht unbeträchtlich löslich. Alkohol, Aether und Benzol lösen es sehr leicht. Läſst man eine solche Lösung an der Luft verdunsten, so scheiden sich mit Krystallen von unverändertem Phenanthrenhydrochinon braunschwarze Krystalle von *Phenanthrenchinhydron* aus. Beim Erhitzen zersetzt sich das Phenanthrenhydrochinon. Es löst sich in Alkalilauge und wird daraus durch Säuren wieder gefällt. Bei Luftzutritt bildet sich in der alkalischen Lösung ein grüner Niederschlag, der sich bei längerem Stehen an der Luft in Phenanthrenchinon verwandelt. Säuren bilden aus diesem grünen Körper eine braune Verbindung, die durch Alkalien wieder grün wird. Dieselbe Farbe nehmen die oben erwähnten braunen Krystalle von Phenanthrenchinhydron durch Alkalien an und ist demnach dieser grüne Körper als die Alkaliverbindung des Phenanthrenchinhydrons zu betrachten. Ammoniaklösung wirkt auf das Phenanthrenhydrochinon wie Kali- oder Natronlauge, nur verwandelt sich die grüne Verbindung schneller an der Luft wieder in das Chinon. Durch Oxydationsmittel wie Eisenchlorid, Salpetersäure und Chromsäure wird das Phenanthrenhydrochinon zuerst in das braune Chinhydron und dann in Phenanthrenchinon verwandelt. Wird das Phenanthrenhydrochinon mit Essigsäureanhydrid auf 140 bis 150° erhitzt, so entsteht der *Acetyläther des Phenanthrenhydrochinons* $C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$, den man aus dem Reactionsproduct mit Wasser fällt und aus Benzol umkrystallisirt. Er bildet farblose Tafeln, löst sich nicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heiſsem Benzol, weniger in kaltem. Er schmilzt bei 202°

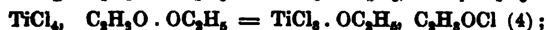
und läfst sich schwer sublimiren. Beim Kochen mit einer Lösung von chroms. Kalium und Schwefelsäure wird er nicht verändert, aber beim Kochen der Lösung in Eisessig mit Chromsäure wird er zu Phenanthrenchinon oxydirt. Durch Kalilauge vom spec. Gew. 1·3 wird er nicht zersetzt, aber beim Eindampfen der Lösung wird er verseift. — Trägt man Phenanthrenchinon in eine Lösung von saurem schwefligs. Natrium ein, so erfolgt in der Kälte langsam, ziemlich schnell beim Erwärmen vollständige Lösung. Ist dieselbe hinreichend concentrirt, so scheiden sich beim Erkalten farblose Blättchen der *Verbindung von Phenanthrenchinon mit saurem schwefligs. Natrium* aus, die sich schwer in reinem Zustande isoliren lassen, da, wenn der Ueberschufs von saurem schwefligs. Natrium entfernt ist, sie leicht durch Wasser zersetzt werden. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung führte zu der Formel $C_{14}H_8O_2$ + $NaHSO_3$ + $2H_2O$. Sie löst sich sehr leicht in Wasser und auch in Alkohol reichlich. Viel Wasser zersetzt sie zum Theil in beide Bestandtheile. Säuren oder Alkalien scheiden daraus Phenanthrenchinon ab. An der Luft färbt sie sich allmählich gelblich. Das *Phenanthrenchinonschwefligs. Kalium* entsteht wie die Natriumverbindung, bildet gleichfalls farblose Blättchen und verhält sich gegen Lösungsmittel und Reagentien in derselben Weise. — Das *Dibromphenanthrenchinon* $C_{14}H_6Br_2O_2$ entsteht nach M. Hayduck (1) bei 6stündigem Erhitzen des Chinons mit der berechneten Menge Brom und etwas Wasser auf 180°. Das aus Eisessig umkrystallisirte Dibromphenanthrenchinon bildet gelbe Krystallwarzen, löst sich schwer in Weingeist, Eisessig und Benzol, leichter in Xylol und schmilzt bei 230°. Es gelang nicht, durch Einwirkung von Alkalien eine dem Alizarin isomere Verbindung daraus zu erhalten.

(1) In der S. 393 angeführten Abhandlung.

Organometallische Verbindungen.

Maisch (1) sieht in der Flüchtigkeit des *Quecksilberäthylchlorürs* eine Indication gegen dessen therapeutische Anwendung.

E. Demarçay (2) hat eine Reihe von Verbindungen des *Titanchlorids* mit Aethern organischer Säuren, Aethylmercaptan und Aethylsulfid beschrieben, welche durch directe Vereinigung der Bestandtheile entstehen. Wir stellen neben die Formeln, welche dieser Bildungsweise entsprechen, diejenigen, welche Demarçay's Auffassung dieser Körper wiedergeben. Mit *Essigäther* entstehen drei Verbindungen :


$$2\,TiCl_4,\ C_2H_3O\,.\,OC_2H_5 = TiCl_3\,.\,OC_2H_5,\ TiCl_4\,.\,C_2H_3OCl\ (3);$$

$$TiCl_4,\ C_2H_3O\,.\,OC_2H_5 = TiCl_3\,.\,OC_2H_5,\ C_2H_3OCl\ (4);$$

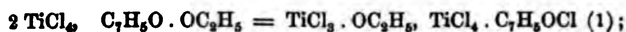
$$TiCl_4,\ 2\,C_2H_3O\,.\,OC_2H_5 = TiCl_2(OC_2H_5)_2,\ 2\,C_2H_3OCl\ (5).$$

Demarçay stützt Seine Auffassung darauf, daſs die Verbindung $TiCl_3\,.\,OC_2H_5$ sich direct mit den Säurechloriden resp. Titanchlorid zu den obigen Substanzen vereinigt. Dieselbe giebt ferner mit Essigäther die Verbindung :

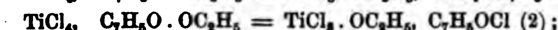

$$TiCl_3\,.\,OC_2H_5 + C_2H_3O\,.\,OC_2H_5 = TiCl_2(OC_2H_5)_2,\ C_2H_3OCl,$$

welche zwischen den beiden letzten der obigen in der Mitte steht. Mit *Benzoësäureäther* entstehen ebenfalls drei Verbindungen, welche beständiger sind und besser krystallisiren, aber durch Wasser unter Bildung von Benzoësäure und Benzoëäther zersetzt werden :

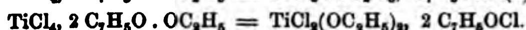
(1) Chem. News **28**, 229; Pharm. J. Trans. [3] **4**, 144. — (2) Bull. soc. chim. [2] **20**, 127; Compt. rend. **76**, 1414. — (3) Entsteht beim langsamen Eintropfen der berechneten Menge Essigäther in Titanchlorid. Man muſs mit kleinen Mengen operiren. Kleine gelbe, zu Kugeln vereinigte Nadeln, die durch feuchte Luft, Wasser, Alkohol und Aether unter Rückbildung des Aethers zersetzt werden. Verändert sich beim Schmelzen über freiem Feuer und hinterläſst bei der Destillation eine kohlige Masse. — (4) Wird aus der ersten Verbindung durch Auflösen in der berechneten Menge Essigäther dargestellt. Krystallinische Masse. — (5) Darstellung analog der vorigen. Sehr veränderlich. Krystallisirt aus schwachem Ueberschuſs von Essigäther in schönen langen Nadeln.



$$2\,TiCl_4,\ C_7H_5O\,.\,OC_2H_5 = TiCl_3\,.\,OC_2H_5,\ TiCl_4\,.\,C_7H_5OCl\ (1);$$

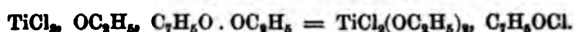


$$TiCl_4,\ C_7H_5O\,.\,OC_2H_5 = TiCl_3\,.\,OC_2H_5,\ C_7H_5OCl\ (2);$$



$$TiCl_4,\ 2\,C_7H_5O\,.\,OC_2H_5 = TiCl_2(OC_2H_5)_2,\ 2\,C_7H_5OCl.$$

Eine zwischen den beiden letzteren intermediäre Verbindung entsteht aus $TiCl_3 . OC_2H_5$ und Benzoëäther :



$$TiCl_3,\ OC_2H_5,\ C_7H_5O\,.\,OC_2H_5 = TiCl_2(OC_2H_5)_2,\ C_7H_5OCl.$$

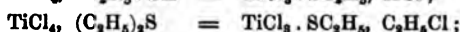
Das butters., valerians., caprons., angelicas. („angélate") Aethyl, sowie das essigs. und valerians. Amyl und das benzoës. Methyl geben ganz ähnliche Verbindungen. — Die Aether zweibasischer Säuren liefern ganz analoge aber viel unbeständigere Verbindungen; so wurden mit *Oxaläther* die beiden Körper $2\,TiCl_4$, $C_2O_4(C_2H_5)_2$ und $TiCl_4$, $C_2O_4(C_2H_5)_2$, mit *Bernsteinsäureäther* die drei Verbindungen (3) :

$4\,TiCl_4,\ C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$; $2\,TiCl_4,\ C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$ und $TiCl_4,\ C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$

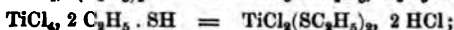
erhalten. — Die vermittelst *Aethylsulfhydrat* und *Aethylsulfid* dargestellten Körper sind folgende :



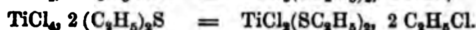
$$TiCl_4,\ C_2H_5\,.\,SH = TiCl_3\,.\,SC_2H_5,\ HCl;$$



$$TiCl_4,\ (C_2H_5)_2S = TiCl_3\,.\,SC_2H_5,\ C_2H_5Cl;$$

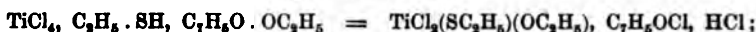


$$TiCl_4,\ 2\,C_2H_5\,.\,SH = TiCl_2(SC_2H_5)_2,\ 2\,HCl;$$

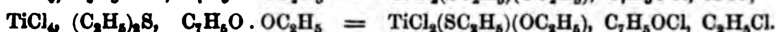


$$TiCl_4,\ 2\,(C_2H_5)_2S = TiCl_2(SC_2H_5)_2,\ 2\,C_2H_5Cl.$$

Die beiden ersteren sind schwärzlichroth und schlecht krystallisirt; der dritte ist lebhaft scharlachroth, der vierte schön dunkelroth, beide sind gut krystallisirt. Endlich wurden noch folgende intermediäre Verbindungen erhalten :



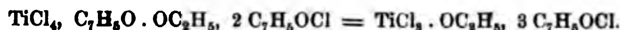
$$TiCl_4,\ C_2H_5\,.\,SH,\ C_7H_5O\,.\,OC_2H_5 = TiCl_2(SC_2H_5)(OC_2H_5),\ C_7H_5OCl,\ HCl;$$



$$TiCl_4,\ (C_2H_5)_2S,\ C_7H_5O\,.\,OC_2H_5 = TiCl_2(SC_2H_5)(OC_2H_5),\ C_7H_5OCl,\ C_2H_5Cl.$$

A. Cahours (4) hat eine Reihe metallorganischer Derivate des *Gährungspropylalkohols* untersucht. *Propylsulfid* : Man läſst

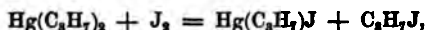
(1) Liefert bei oft wiederholter Destillation einen krystallisirten Körper von der Formel :



$$TiCl_4,\ C_7H_5O\,.\,OC_2H_5,\ 2\,C_7H_5OCl = TiCl_3\,.\,OC_2H_5,\ 3\,C_7H_5OCl.$$

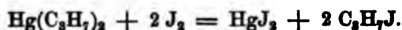
— (2) Verbindet sich mit Essigäther direct zu $TiCl_4$, $C_7H_5O . OC_2H_5$, $C_2H_3O . OC_2H_5$. — (3) Im Original sind die Formeln der beiden ersten gleich geschrieben. — (4) Compt. rend. **76**, 133, 748 u. 1383.

in verschlossenen Röhren Propyljodid oder -chlorid auf alkoholische Schwefelkaliumlösung einwirken. Die Reaction beginnt sehr bald und vollendet sich im Wasserbade. Man verjagt dann den gröfsten Theil des Alkohols auf dem Wasserbade und nimmt den Rückstand mit Wasser auf. Das *Propylsulfid* scheidet sich als gelbes stinkendes Oel aus, welches nach dem Trocknen bei 130 bis 135° siedet und bei 17° das spec. Gew. 0·814 besitzt. Es verbindet sich in verschlossenen Gefäfsen mit (feuchtem) Propyljodid zu *Tripropylsulfinjodid* $S(C_3H_7)_3J$, welches successive mit Silberoxyd, Salzsäure und Platinchlorid behandelt ein hübsch krystallisirtes orangefarbenes *Chloroplatinat* $2S(C_3H_7)_3Cl, PtCl_4$ liefert. Es verbindet sich mit Methyl- und Aethyljodid zu $S(C_3H_7)_2(CH_3)J$ u. s. w. und entsprechenden Chloroplatinaten. Analoge Verbindungen entstehen aus Propyljodid und Methyl- resp. Aethylsulfid. — *Quecksilberpropyl* $Hg(C_3H_7)_2$. Man läfst Natriumamalgam auf eine Mischung von Propyljodid und Essigäther wirken, behandelt die teigige Masse mit Potasche und Wasser, erwärmt das Oel im Wasserbade, so lange etwas abdestillirt und destillirt dann ein bis zweimal über freiem Feuer. Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von schwachem, beim Erwärmen sehr penetrantem Geruch, fast unlöslich in Wasser, mehr in Alkohol, sehr leicht in Aether. Siedep. 189 bis 191°. Spec. Gew. bei 16° 2·124. Jod löst sich darin unter heftigem Zischen und Abscheidung perlmutterglänzender, unangenehm riechender Schüppchen von *Quecksilberpropyljodür* $Hg(C_3H_7)J$:



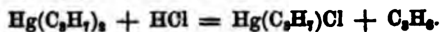
$$Hg(C_3H_7)_2 + J_2 = Hg(C_3H_7)J + C_3H_7J,$$

oder bei gröfseren Mengen Jod unter Bildung von Quecksilberjodid :



$$Hg(C_3H_7)_2 + 2\,J_2 = HgJ_2 + 2\,C_3H_7J.$$

Brom verhält sich analog. Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure zersetzen das Quecksilberpropyl beim Sieden in Propan und *Quecksilberpropylchlorür* u. s. w. :



$$Hg(C_3H_7)_2 + HCl = Hg(C_3H_7)Cl + C_3H_8.$$

Aehnlich wirkt Essigsäure in verschlossenen Gefäfsen bei 100°:



$$Hg(C_3H_7)_2 + H.C_2H_3O_2 = Hg(C_3H_7)(C_2H_3O_2) + C_3H_8.$$

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und schwacher Salpetersäure in gelinder Wärme entstehen in schönen Tafeln krystallisirende Salze. Feuchtes Silberoxyd zersetzt das Quecksilberpropyljodür lebhaft. Es entsteht Jodsilber und *Quecksilberpropyloxyd*, welches in der alkalisch reagirenden Lösung bleibt. Beim Verdampfen derselben bleibt eine zähe Masse, die über Schwefelsäure krystallisirt. Ihre Lösung giebt mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure sogleich weiſse krystallinische Flocken der betreffenden Salze, welche aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen anschieſsen. Cyanwasserstoffsäure mischt sich mit der Base ohne besondere Erscheinung, beim Verdunsten bleiben ölige, in Alkohol leicht lösliche Tropfen. Schwefel- und Salpetersäure geben gut krystallisirte Salze, besonders bildet das Sulfat groſse glänzende Tafeln. Arsensäure, Oxalsäure, Weinsäure erzeugen weiſse pulverige Niederschläge, wenig löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, besonders warmem, beim Erkalten in kleinen Tafeln oder seideglänzenden verfilzten Nadeln sich ausscheidend. Chromsäure liefert ein bei langsamer Ausscheidung schön krystallisirendes, in kaltem Wasser wenig, in siedendem ziemlich leicht lösliches Salz. Alle diese Salze ertheilen beim Zerreiben zwischen den Fingern der Haut einen charakteristischen unangenehmen und anhaftenden Geruch. — *Zinkpropyl* $Zn(C_3H_7)_2$ wird durch 10 bis 12stündiges Erhitzen von Quecksilberpropyl mit Zink auf 120 bis 130° und Abdestilliren im Kohlensäurestrom dargestellt. Entsteht auch aus Zinknatrium und Propylchlorid. Farblose, rauchende, sich an der Luft leicht entzündende Flüssigkeit vom Siedep. 158 bis 160°. Entzündet sich auch in Chlorgas. Wasser und verdünnte Säuren zersetzen es unter heftiger Entwicklung von Propan. Phosphor- und Arsenchlorür wirken selbst auf die ätherische Lösung lebhaft ein unter Bildung von Tripropylphosphin beziehungsweise Tripropylarsin. — *Aluminiumpropyl* $Al_2(C_3H_7)_6$ wird analog dem Zinkpropyl erhalten. Bei 248 bis 252° siedende, an der Luft rauchende und sich entzündende Flüssigkeit (1).

(1) Löst man darin so viel Jod, als nöthig wäre, $^1/_3$ alles Propyls zu binden,

Brennt auch in Chlorgas. Wird durch Wasser sofort in Propan und Thonerde zersetzt. — *Stannpropyl.* Während bei Einwirkung von Blattzinn auf Methyl- oder Aethyljodid hauptsächlich die festen Verbindungen SnR_2J_2 neben wenig der flüssigen SnR_3J entstehen, bildet sich beim Propyl beim Erhitzen auf 110 bis 120° in zugeschmolzenen Röhren hauptsächlich ein flüssiges, penetrant riechendes, aus *Stanntripropyljodür* bestehendes Product. Noch leichter entsteht dasselbe bei Anwendung von 6 Proc. Natrium enthaltendem Zinn. Nach 8 bis 10stündigem Erhitzen erschöpft man mit Aether, verdunstet und destillirt. Das meiste geht bei 265 bis 272° über, beim Rectificiren bei 269 bis 270°. Spec. Gew. bei 16° 1·692. Destillirt man das Jodür mit sehr concentrirter Kalilauge, sȯ erhält man ein beim Erkalten zu prächtigen durchkreuzten Prismen erstarrendes Oel von der Formel $Sn(C_3H_7)_3OH$ und alkalischer Reaction. Destillirt man dasselbe über wasserfreiem Baryt, so erhält man ein Oel von der Formel $[Sn(C_3H_7)_3]_2O$, welches sich mit Wasser wieder zu obigem Hydrat verbindet. Mit Schwefelsäure giebt dasselbe ein prismatisch krystallisirendes Salz, leichter in Alkohol als in Wasser löslich, mit Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure krystallisirte Salze, die den entsprechenden Methyl- und Aethylverbindungen ähneln. — Durch Erhitzen mit Cyansilber giebt das Jodür *Stanntripropylcyanür,* mit Zinkpropyl entsteht *Stanntetrapropyl*



$$Zn(C_3H_7)_2 + 2\,Sn(C_3H_7)_3J = ZnJ_2 + 2\,Sn(C_3H_7)_4,$$

welches, durch Kalilösung vollständig abgeschieden, eine farblose bewegliche Flüssigkeit von ätherisch-piquantem Geruch darstellt, die von Salpeter- oder Schwefelsäure in gelinder Wärme lebhaft angegriffen wird unter Bildung krystallisirter Producte (wahrscheinlich Salze des Stanntripropyls). Siedep. 222 bis 225°. Spec. Gew. bei 14° 1·179. — Erhitzt man Propyljodid mit Arsen 24 bis 30 Stunden auf 175 bis 185°, so entsteht eine braunrothe

so entsteht eine tief blauviolette Flüssigkeit, welche Propyljodid und wahrscheinlich Aluminiumpropyljodid enthält.

Flüssigkeit, welche in der Kälte zu röthlichbraunen Krystallen von AsJ_3, $As(C_3H_7)_4J$ erstarrt. Siedende concentrirte Kalilauge zersetzt sie unter Abscheidung eines Oels; nachdem das überschüssige Kali mit Kohlensäure gesättigt ist, nimmt absoluter Alkohol das in farblosen Prismen krystallisirende *Tetrapropylarsoniumjodid* daraus auf. In der Lösung desselben löst sich Jod beim Erwärmen und veranlafst die Bildung eines beim Erkalten in schwärzlichbraunen, metallisch glänzenden Krystallen sich ausscheidenden Perjodids. Destillirt man aber die obige Doppelverbindung mit Aetzkali, so erhält man das höchst übelriechende *Tripropylarsin* $As(C_3H_7)_3$, welches sich direct mit Alkoholjodüren verbindet. — *Arsenzink* wirkt bei 175 bis 185° auf Propyljodid unter Bildung von prismatischen Krystallen der Verbindung ZnJ_2, $2\,As(C_3H_7)_4J$ ein, welche von concentrirter Kalilauge genau wie obige Arsendoppelverbindung zersetzt wird. Arsenkalium und Arsennatrium wirken sehr heftig auf Propyljodid ein; neben Tetrapropylarsoniumjodid entsteht eine sehr übelriechende Flüssigkeit, die wahrscheinlich Di- und Tripropylarsin enthält. — *Beryllpropyl* entsteht bei Einwirkung von Beryllium in dünnen Blättern auf Quecksilberpropyl bei 130 bis 135°. Farblose, an der Luft rauchende aber sich nicht entzündende Flüssigkeit vom Siedep. 244 bis 246°. Wird bei — 17° dickflüssig aber nicht fest. Wasser zersetzt es unter Gasentwicklung und Ausscheidung von Berylliumhydrat. *Berylläthyl*, auf analoge Art dargestellt, bildet eine farblose, an der Luft rauchende und bei gelinder Erwärmung sich entzündende Flüssigkeit vom Siedep. 185 bis 188°. Wasser und Alkohol zersetzen es unter lebhafter Reaction.

A. Cahours (1) hat, vom Gährungsbutylalkohol ausgehend, einige organometallische Verbindungen des *Isobutyls* dargestellt. *Stannbutyl* : Erhitzt man im geschlossenen Rohr Butyljodid mit einer grob gepulverten Legirung von Zinn (94 Proc.) und Natrium (6 Proc.), so findet die schon in der Kälte beginnende

(1) Compt. rend. **77**, 1403; J. pr. Chem. [2] **8**, 395.

Einwirkung vollständig bei 100° statt. Nach 12stündigem Erhitzen wird der Röhreninhalt mit Aether behandelt. Beim Verdunsten hinterläfst derselbe *Stanntributyljodür* $Sn(C_4H_9)_3J$ als hellgelbes Oel, das nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 292 bis 296° siedet und bei 15° das spec. Gew. 1·540 hat. Wird es über feuchtes Aetzkali destillirt, so geht ein dickflüssiges Oel über, welches sehr langsam erstarrt, ohne jedoch die schöne krystallinische Structur der Oxydhydrate von Stanntrimethyl oder -propyl zu zeigen. Das *Stanntributyloxydhydrat* reagirt stark alkalisch und verbindet sich mit Säuren zu gut krystallisirenden Salzen. Das *essigsaure* Salz scheidet sich beim Erkalten der heifsen Lösung in kleinen glänzenden Prismen ab; das *schwefelsaure* und *salpetersaure* Salz bleiben lange ölförmig, erstarren aber schliefslich zu schönen Prismen. — Neben dem Stanntributyljodür entsteht ein krystallinischer Körper in geringer Menge, vielleicht des Dijodür $Sn(C_4H_9)_2J_2$; beim Destilliren über Aetzkali giebt es ebenfalls Stanntributyloxydhydrat. — *Quecksilberbutyl.* Man fügt zu einer kalt gehaltenen Mischung von Butyljodid mit $^1/_{10}$ Essigäther zweiprocentiges Natriumamalgam in kleinen Portionen, bis nicht die geringste Erwärmung mehr stattfindet, trennt das Quecksilber ab und behandelt die entstandene teigige Masse mit Wasser. Das abgeschiedene schwere Oel wird durch Erwärmen im Wasserbade vom Essigäther befreit, dann mit in die Flüssigkeit eingesenktem Thermometer destillirt. Das von 200° an aufgefangene Destillat enthält das *Quecksilberbutyl*, eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedep. 205 bis 207° und dem spec. Gew. 1·835 bei 15°. Es riecht sehr schwach und ist in kaltem oder warmem Wasser, sowie in Alkohol und Aether leicht löslich. Jod löst sich darin unter leisem Zischen und Abscheidung glänzender Schuppen von *Quecksilberbutyljodür* (Brom verhält sich analog). Erwärmt man dieses mit feuchtem Silberoxyd, so scheidet sich Jodsilber ab. Das Filtrat enthält wahrscheinlich das Oxyd $Hg(C_4H_9)OH$; es setzt im Exsiccator sehr kleine Krystalle ab und giebt mit Säuren im Allgemeinen wenig lösliche Verbindungen. — *Zinkbutyl.* Man erhitzt in zugeschmolzenen Röhren Quecksilberbutyl

mit einem kleinen Ueberschufs in Streifen geschnittenen Zinks einige Stunden auf 120 bis 130° und destillirt das Product wiederholt im Kohlensäurestrom. Farblose, bei 188° siedende Flüssigkeit, die an der Luft dicke, leicht entzündliche Dämpfe ausstöfst. Phosphor- und Arsenchlorür wirken lebhaft ein, selbst in ätherischer Lösung. — Gepulvertes *Arsen* reagirt auf Butyljodid bei 175 bis 180° unter Bildung rother Krystalle, einer Verbindung von Jodarsen mit Tributylarsin. — *Aluminiumbutyl* $Al_2(C_4H_9)_6$. Entsteht durch Einwirkung von Aluminium auf Quecksilberbutyl bei 125 bis 130°. Farblose, an der Luft weifse Dämpfe ausstofsende Flüssigkeit, die mit stark leuchtender Flamme und Abscheidung von Thonerdeflocken brennt. Wasser zersetzt dieselbe heftig unter Bildung von Butylwasserstoff und gelatinöser Thonerde.

Organische Siliciumverbindungen.

Ueber die bei höheren Temperaturen stattfindende Reaction zwischen Kieselsäureäther und Zinkmethyl (1) hatte A. Ladenburg schon früher (2) Mittheilung gemacht. Durch wiederholtes Fractioniren der hierbei neben den Krystallen von *Zinkmethyläthylat* $Zn(CH_3)OC_2H_5$ entstehenden Flüssigkeit ist Ihm (3) jetzt die Abscheidung einer zwischen 145 und 151° siedenden Flüssigkeit von der Formel des *Orthosilicoëssigäthers* $SiCH_3(OC_2H_5)_3$ gelungen. Derselbe ist dem Orthosilicopropionsäureäther ähnlich. Er ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, wird aber dadurch langsam zersetzt. Spec. Gew. bei 0° 0·9283. Durch

(1) Zur Darstellung desselben empfiehlt Ladenburg, Jodmethyl mit Zinkfeile, etwas 1 procent. Natriumamalgam und einigen Tropfen Essigäther am aufsteigenden Kühler mit vorgelegter 40 cm hoher Quecksilberschicht auf dem Wasserbade langsam zu erwärmen. Nach 36 Stunden ist der Kolbeninhalt fast vollständig trocken; man destillirt dann aus dem Oelbade ab und rectificirt über freiem Feuer. — (2) Jahresber. f. 1872, 432. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1029.

Zersetzung mit Jodwasserstoffsäure entsteht ein fester, brennbarer Körper, die *Silicoëssigsäure* $SiCH_3O_2H$. Sie bildet ein amorphes, in Wasser und Aether unlösliches, in concentrirter Kalilauge lösliches Pulver, das erst bei hoher Temperatur zu Kieselsäure, Kohlensäure und Wasser verbrennt.

Nach A. Ladenburg (1) entsteht beim Erhitzen von Quecksilberphenyl (100 g) mit Chlorsilicium (50 g) in zugeschmolzenen Röhren auf 300° neben Quecksilberphenylchlorür *Siliciumphenyltrichlorür.* Von beigemischtem unverändertem Chlorsilicium und Spuren Quecksilberphenyl durch wiederholtes Fractioniren getrennt bildet das Siliciumphenyltrichlorür oder *Silicobenzoyltrichlorür* (erhaltene Menge 30 g) eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Siedep. 197° und schwachem chlorsiliciumähnlichem Geruch. Es sinkt in Wasser unter und zersetzt sich langsam, sehr rasch dagegen beim Erwärmen oder Zusatz von Ammoniak unter Bildung von Silicobenzoësäure. Auch durch absoluten Alkohol wird das Chlorür zersetzt unter Bildung von *Orthosilicobenzoëäther* $SiC_6H_5(OC_2H_5)_3$. Derselbe stellt eine farblose, ätherisch und gleichzeitig stechend (vielleicht durch Verunreinigung) riechende Flüssigkeit dar vom Siedep. 237° und dem spec. Gew. bei 0° 1·0133, bei 10° 1·0055. Beim Stehen an der Luft, schneller durch Wasser wird er in Polyorthobenzoëäther verwandelt. Durch Jodwasserstoffsäure entsteht neben Jodäthyl eine feste, harte, meist durch freies Jod gefärbte Masse. Zur Reinigung setzt man Ammoniak zu, dampft mehrmals mit Wasser ab und wäscht den Rückstand mit Wasser aus. Ob die so gewonnene *Silicobenzoësäure* mit der aus dem Chlorür erhaltenen identisch ist, läſst sich noch nicht entscheiden. Beide lösen sich in Aether, in wässerigem und alkoholischem Kali, wenig in Alkohol, fast nicht in Wasser. Aus beiden entsteht ein *Silicobenzoësäureanhydrid* $(SiC_6H_5O)_2O$, indem man ihre Lösung in absolut alkoholischem Kali durch Kohlensäure fällt, abfiltrirt und das Fitrat eindampft und bei 100°

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 379.

trocknet. Das Anhydrid löst sich ziemlich leicht in Aether und hinterbleibt bei der Verdunstung in durchsichtigen, kugeligen, spröden, erstarrten Glastropfen ähnlichen Massen. In Alkohol ist es wenig löslich, in Wasser nur spurenweise. In wässerigem Kali löst es sich beim Erwärmen leicht; auf Zusatz verdünnter Salzsäure entsteht keine Fällung : wird aber jetzt Ammoniak im Ueberschufs zugesetzt, so fällt fast die ganze Menge der Silicobenzoësäure aus. Wird die kalische Lösung derselben zur Trockne gedampft und dann weiter erhitzt, so destillirt neben Wasser Benzol. Erhitzt man Silicobenzoësäureanhydrid an der Luft, so geht es in eine ziemlich flüssige, kaum gefärbte Masse über; bei weiterem Erhitzen entweichen brennbare Dämpfe und aufgeblähte schwarze Massen hinterbleiben, die selbst bei Weifsgluth nicht vollständig verbrennen. — Die Silicobenzoësäure steht in ihrem Verhalten sonach zwischen Kieselsäure und Benzoësäure.

Säuren der Fettreihe.

A. Geuther (1) macht darauf aufmerksam, dafs die von Grimaux (2) geäufserte Ansicht über die *Hydrate einbasischer fetter Säuren,* wonach dieselben als Trihydroxylverbindungen zu bezeichnen sind, bereits im Jahre 1869 von Ihm in Seinem Lehrbuch aufgestellt sei. Insbesondere habe Er für die Essigsäure die Existenz saurer und Doppelsalze durch die Annahme einer von der Trihydroxylessigsäure sich ableitenden Säure $C_2H_3(OH)_2(OC_2H_3O)$ (Grimaux's Diessigsäure) erklärt. — A. Henninger (3) erkennt Geuther's Priorität bezüglich des Hydrates der Ameisen- und Essigsäure an, hebt jedoch hervor, dafs Grimaux Seine Ansichten besser durch Thatsachen gestützt habe, als Geuther (4).

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 408. — (2) Jahresber. f. 1872, 483. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 605. — (4) Wenn Henninger die Existenz

E. Eghis hat, nach einer Mittheilung von Markownikoff (1), von der Vorstellung ausgehend, daſs der *Bildung zusammengesetzter Aether* beim Erhitzen organischer Säuren mit Alkohol und Schwefelsäure ebenso wie bei der Bildung des gewöhnlichen Aethers die Entstehung von Aetherschwefelsäure vorausgehe, gefunden, daſs bei der Destillation einer concentrirten Lösung von Aetherschwefelsäure mit Essigsäure Essigäther gebildet wird. Der hieraus gezogene Schluſs, daſs sich die Darstellung der flüchtigen zusammengesetzten Aether wie die Aetherdarstellung nach Mitscherlich in einen continuirlichen Proceſs verwandeln lasse, wurde durch den Versuch bestätigt; vermittelst 10 g Schwefelsäure, die sich in einer Retorte befand und auf 130° erhitzt war, wurden durch successive Destillation mit immer neuen Mengen Alkohol und Essigsäure (zu gleichen Mol.) 232 g Essigäther erhalten. Auch zur Darstellung der Aether zweibasischer Säuren eignet sich die Methode, mit der Abänderung, daſs man am Rückfluſskühler kocht.

B. C. Brodie (2) beobachtete bei der Einwirkung des Inductionsstromes auf ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff, unter gleichzeitiger Volumverminderung und Entstehung von Sumpfgas und Kohlensäure, die Bildung kleiner Tröpfchen, deren wässerige Lösung stark sauer reagirte und alkalische Goldchloridlösung, sowie ammoniakalische Silberlösung reducirte. Er hält sie daher für *Ameisensäure*, entstanden nach der Gleichung: $H_2 + CO_2 = H_2CO_2$. Brodie untersuchte auch die Wirkung der Elektricität auf reines Kohlenoxyd und constatirte hierbei die Bildung mehrerer Kohlenstoffoxyde.

des sauren Kaliumacetats als Stütze dieser Ansichten zurückweist, so ist zu bemerken, daſs es nach Seinem Bericht über die Betrachtungen von Grimaux (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1057) allerdings erscheint, als ob Er sie als solche anerkennt. — Die Formeln der Diessigsäure, des sauren essigs. Kaliums und der Acetobuttersäure enthalten sowohl in der letztcitirten Abhandlung, wie in der Reproduction durch Geuther ein Atom H zu viel. — (1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1176. — (2) Ann. Chem. Pharm. **169**, 270; Chem. News **27**, 187; Lond. R. Soc. Proc. **21**, 245; Am. Chemist (1873) **4**, 65; Pharm. J. Trans. [3] **3**, 884.

M. Lorin (1) theilt die Resultate einer in gröſserem Maſsstabe ausgeführten *Darstellung* von *Ameisensäure* nach Seiner Methode (2) mit. Vermittelst 1·120 kg Glycerin und successive zugesetzter 65·25 kg Oxalsäure wurden 42·14 kg einer Ameisensäure vom mittleren Gehalt 54·6 Proc., entsprechend 23·0 kg reiner Ameisensäure erhalten. Die Rechnung verlangt 23·64 kg einschlieſslich der bei dem rückständigen Glycerin (als Formin) verbliebenen. Die Wirksamkeit des letzteren war keineswegs erschöpft, vielmehr wurde der Versuch nur aus ökonomischen Gründen abgebrochen. In Betreff der Details verweisen wir auf die Abhandlung.

Ad. Lieben und E. Paterno (3) sowie C. Friedel und R. D. Silva (4) fanden, daſs unter den Producten der *trockenen Destillation des ameisens. Kalks* sich *Methylalkohol* fertig gebildet findet; die frühere Angabe von Lieben und Rossi (5), sowie von E. Linnemann und V. v. Zotta (5), wonach letzterer erst bei Behandlung des Destillationsproductes mit Natriumamalgam aus darin enthaltenem Formaldehyd entsteht, ist hiernach zu berichtigen. Lieben und Paterno untersuchten auch ein unter den Destillationsproducten befindliches, in Wasser unlösliches Oel. Nach der Reinigung durch wiederholte Destillation mit Wasserdampf gab dasselbe bei der Analyse Zahlen, die etwa auf die Formel $C_{18}H_{30}O$ oder $C_{18}H_{28}O$ führen, es hat also jedenfalls ein hohes Molekulargewicht. — Die Beschreibung Ihres Verfahrens gestattet keinen Auszug. Die Reinheit des angewandten ameisens. Kalks wurde durch besondere Versuche festgestellt.

Nach H. Römer (6) wirkt Phosgengas auf normalen Propylalkohol eben so leicht ein, wie auf Aethylalkohol. Das Product siedete nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium innerhalb 90 bis 160°; der gröſste Theil ging

(1) In der S. 540 citirten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1865, 297. — (3) Ann. Chem. Pharm. 167, 293; Gazz. chim. ital. 1873, 290. — (4) Compt. rend. 76, 1545. — (5) Jahresber. f. 1871, 375. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1101.

bei 120 bis 130° über und erwies sich als fast reiner *Chlorkohlensäurepropyläther* $CO\langle^{OC_3H_7}_{Cl}$. Derselbe bildet eine stechend riechende, die Augen stark angreifende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und mit grüner Flamme brennbar; beim Destilliren zersetzt er sich leicht und kann daher nicht durch Fractioniren gereinigt werden. Läfst man seine ätherische Lösung auf Natriumpropylalkoholat tropfen, so scheidet sich unter starker Erwärmung Chlornatrium aus; das Filtrat stellt eine ätherische Lösung von *Kohlensäurepropyläther* $CO(OC_3H_7)_2$ dar. Derselbe bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedep. 160 bis 165°, leichter als Wasser und mit blauer Flamme brennbar. — Wässeriges Ammoniak wirkt auf Chlorkohlensäurepropyläther unter Bildung von *Propylcarbaminsäureäther* $CO\langle^{NH_2}_{OC_3H_7}$, grofser farbloser Prismen, die sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwerer lösen und bei 50° schmelzen (1); ätherische Anilinlösung unter Bildung von *Phenylcarbaminsäurepropyläther* $CO\langle^{NHC_6H_5}_{OC_3H_7}$, feiner, leicht in Alkohol, weniger in Wasser löslicher Nadeln vom Schmelzp. 57 bis 59°.

Im Anschlusse an eine frühere Mittheilung (2) berichtete E. Mylius (3) über weitere *Kohlensäure- und Sulfokohlensäurederivate des Isobutylalkohols.* Die beiden isomeren Aether *sulfäthyldioxycarbons. Isobutyl* $^{C_2H_5S}_{C_4H_9O}\rangle CO$ und *sulfisobutyldioxycarbons. Aethyl* $^{C_4H_9S}_{C_2H_5O}\rangle CO$ wurden nach der Methode von Salomon (4), d. h. durch Einwirkung von Chlorkohlensäurebutyläther auf Natriumäthylsulfid resp. von Chlorkohlensäureäthyläther auf Natriumbutylsulfid dargestellt. Sie besitzen beide den Siedep. 190 bis 195° und das spec. Gew. 0·9939 bei + 10°. Der erstere zersetzte sich mit alkoholischer Kalilauge in

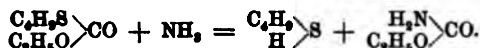
(1) Vgl. Cahours, dieser Bericht bei Harnstoff. — (2) Jahresber. f. 1872, 485. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 312. — (4) Jahresber. f. 1872, 489.

der Kälte unter Entwicklung des Mercaptangeruches und Ausscheidung zarter, seideglänzender Nadeln (wahrscheinlich isobutylkohlens. Kalium); beim Erwärmen mit überschüssigem Kaliumhydrat entstand kohlens. Kalium :



$$\begin{matrix}C_2H_5S\\C_4H_9O\end{matrix}\!\!>\!CO + 2\,HOK = \begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\!\!>\!S + \begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\!\!>\!O + K_2CO_3.$$

Als eine mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung des Aethers kurze Zeit auf 100° erhitzt wurde, fand Zersetzung in *Isobutylcarbamat* (Schmelzp. 56°) und Mercaptan statt. Das Mercaptan wurde bei beiden Reactionen durch Darstellung und Analyse des Quecksilberchlorüräthylsulfids $C_2H_5S\text{-}HgCl$ constatirt. — Der zweite Aether zersetzte sich mit Ammoniak schwieriger als der erste nach der Gleichung :



$$\begin{matrix}C_4H_9S\\C_2H_5O\end{matrix}\!\!>\!CO + NH_3 = \begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\!\!>\!S + \begin{matrix}H_2N\\C_2H_5O\end{matrix}\!\!>\!CO.$$

Alkoholische Kalilauge veranlaſste zunächst die Entstehung zarter Nadeln von äthylkohlens. Kalium; bei weiterer Einwirkung entstand Kaliumcarbonat, Alkohol und Butylmercaptan. Dieselben Producte wurden auch neben Schwefelwasserstoff durch Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat auf 100° erhalten :

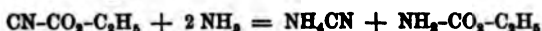


$$\begin{matrix}C_4H_9S\\C_2H_5O\end{matrix}\!\!>\!CO + 2\,KHS + 2\,H_2O = \begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\!\!>\!S + \begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\!\!>\!O + 2\,H_2S + K_2CO_3.$$

Das Butylmercaptan wurde in allen Fällen durch Ueberführung in das Chlorquecksilbermercaptid und Analyse desselben nachgewiesen. — *Trisulfocarbons. Butyl* $(C_4H_9S)_2CS$ wurde durch Erhitzen von Jodbutyl mit einer concentrirten wässerigen Lösung von trisulfocarbons. Kalium auf 100 bis 130° dargestellt, doch tritt hierbei die Nebenreaction $C_4H_9J + 3\,H_2O + CS_3K_2 = C_4H_9SH + KJ + KHCO_3 + 2\,H_2S$ ein. Der Aether bildet eine orangerothe ölige Flüssigkeit von geringem Geruch und dem Siedep. 285 bis 289°. Er zersetzt sich mit alkoholischem Kaliumhydrat beim Kochen in Butylsulfhydrat, Schwefelkalium und Kaliumcarbonat, mit Ammoniak in Butylsulfhydrat und Sulfocyanammonium. — *Butyltrisulfocarbons. Natrium* $\begin{matrix}C_4H_9S\\NaS\end{matrix}\!\!>\!CS$ wird als quittengelbes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Salz erhalten, indem man

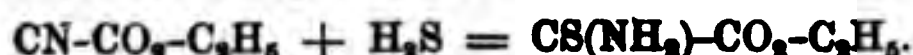
Schwefelkohlenstoff zu Natriumbutylsulfid fügt. Es zersetzt sich mit Wasser bei 100° in Natriumhydrocarbonat, Schwefelwasserstoff und Butylmercaptan.

A. Weddige (1) theilte Weiteres über Derivate des *Cyankohlensäureäthers* mit (2). Das durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak entstehende Product ist nicht das Amid der Cyankohlensäure, sondern *Urethan*, neben Cyanammonium nach der Gleichung :



$$CN\text{-}CO_2\text{-}C_2H_5 + 2\,NH_3 = NH_4CN + NH_2\text{-}CO_2\text{-}C_2H_5$$

entstehend. Auch durch ätherisches, wässeriges und freies Ammoniak entsteht jenes Amid nicht. Anilin wirkt analog unter Bildung von *Phenylurethan* und Blausäure, ebenso, wie es scheint, Methylamin. — Concentrirte Salzsäure zersetzt den Aether in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch unter Bildung von Oxalsäure und Chlorammonium. — Wird Schwefelwasserstoff in den freien Aether oder seine alkoholische Lösung geleitet, so scheiden sich bald gelbe Krystalle aus und nach längerer Einwirkung gesteht die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Nach dem Abpressen der Mutterlauge und Krystallisiren aus Aether bildet der neue Körper grofse citronengelbe Prismen; aus heifsem Wasser krystallisirt er in kleinen gelben Nadeln. Er schmilzt bei 63 bis 64° und ist nicht unzersetzt destillirbar. Seine Bildung erfolgt durch Addition von Schwefelwasserstoff zu Cyankohlensäureäther :



$$CN\text{-}CO_2\text{-}C_2H_5 + H_2S = CS(NH_2)\text{-}CO_2\text{-}C_2H_5.$$

Ein *Polymeres* des Aethers entsteht bei der Einwirkung von Brom, in geringer Menge in der Kälte, in gröfserer bei 100 bis 110°. Nach dem Erkalten zeigte sich das Rohr mit langen Krystallen erfüllt; dieselben wurden auf dem Wasserbade von überschüssigem Brom befreit und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. So wurden kleine, harte, weifse Prismen vom Schmelzp. 164 bis 165° erhalten, sehr wenig löslich in Wasser

(1) J. pr. Chem. [2] 7, 79. — (2) Jahresber. f. 1872, 483.

und Aether. Ihre Zusammensetzung ist die des Cyankohlensäureäthers. Beim Kochen mit Alkalien entwickelt sich Ammoniak, die Flüssigkeit enthält Oxalsäure.

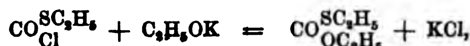
Nach V. Meyer und C. Wurster (1) siedet *Chlorkohlensäuremethyläther* bei 66·5 bis 67·5.

Sättigt man nach F. Salomon (2) Mercaptan mit Phosgen und überläfst es dann sich selbst, so tritt schon nach einigen Stunden Salzsäureentwicklung ein, die bis zum andern Tage fortdauert. Bei der nun bewirkten Destillation erhält man reichliche Mengen einer farblosen, stark lichtbrechenden und stark thränenreizenden Flüssigkeit von der Zusammensetzung des *Carbonylsulfäthylchlorids* $CO^{SC_2H_5}_{Cl}$. Seine Bildung erfolgt analog der des Carbonyldisulfodiäthyls aus Phosgen und Natriummercaptid (3) :



$$CO^{Cl}_{Cl} + C_2H_5HS = CO^{SC_2H_5}_{Cl} + HCl.$$

Das Carbonylsulfäthylchlorid siedet bei 136° und hat bei 16° das spec. Gew. 1·184. Es giebt beim Behandeln mit Kaliumalkoholat einen Aether, der im Siedepunkt (156°) und Verhalten gegen weingeistiges Kali und Ammoniak mit dem *Carbonyloxysulfodiäthyl* (3) übereinstimmt :



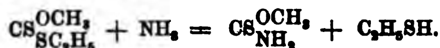
$$CO^{SC_2H_5}_{Cl} + C_2H_5OK = CO^{SC_2H_5}_{OC_2H_5} + KCl,$$

mit Natriummercaptid einen im Siedepunkt (196°) und allen Eigenschaften mit dem *Carbonyldisulfodiäthyl* (3) identischen Aether. Läfst man Carbonylsulfäthylchlorid auf wässeriges oder alkoholisches Ammoniak einwirken, so resultirt ein krystallinischer, schwefelfreier, nicht näher untersuchter Körper; läfst man dagegen einen kräftigen Strom von gasförmigem Ammoniak über das Chlorid streichen, so erstarrt es zu einer Krystallmasse, welcher Aether unter Zurücklassung von Salmiak einen in grofsen glänzendweifsen Tafeln krystallisirenden Körper entzieht. Der-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 965 (Corresp.). — (2) J. pr. Chem. [2] 7, 252. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1872, 488 ff.

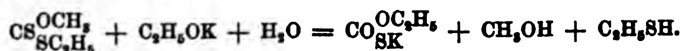
selbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser, unlöslich in kaltem. Er schmilzt über 100° und sublimirt zum Theil unter Zersetzung. Beim Erwärmen mit Kalilauge spaltet sich die Verbindung, welche die Formel $C_3HNSO = CO{}^{SC_2H_5}_{NH_2}$ besitzt, in (Kohlensäure) Mercaptan und Ammoniak, bei längerem Stehen mit alkoholischem Ammoniak in Harnstoff und Mercaptan. — Diese Reactionen des Carbonylsulfäthylchlorids zeigen, dafs ihm die oben angegebene Formel zukommt. Zwischen seinem Siedepunkt und specifischem Gewicht und den gleichen Eigenschaften des Chlorkohlensäureäthers zeigen sich Differenzen, die den bei den entsprechenden (durch Vertretung von Cl durch OC_2H_5 entstanden gedachten) Kohlensäure- und Sulfocarbonsäureäthern beobachteten correspondiren.

Zur Vervollständigung der Kenntnifs der Sulfokohlensäureäther (1) hat F. Salomon in Gemeinschaft mit Manitz (2) die *Methyläthyl*- und den *Dimethyläther* der *Xanthogensäure* untersucht. 1) *Sulfocarbonyloxymethylsulfäthyl* $CS{}^{OCH_3}_{SC_2H_5}$ wird durch Behandlung von methylxanthogens. Kali mit Aethyljodid oder -bromid erhalten und bildet eine dem gewöhnlichen Xanthogensäureäther in Farbe und Geruch sehr ähnliche Flüssigkeit vom Siedep. 184° und spec. Gew. 1·12 bei 18°. Mit alkoholischem Ammoniak zerfällt dasselbe in bei 43° schmelzendes *Methylxanthogenamid* und Mercaptan :



$$CS{}^{OCH_3}_{SC_2H_5} + NH_3 = CS{}^{OCH_3}_{NH_2} + C_2H_5SH.$$

Auf Zusatz von Kaliumalkoholat (2 Vol.) zu dem mit Alkohol verdünnten Aether (1 Vol.) scheidet sich ein Salz von der Formel $CO{}^{OC_2H_5}_{SK}$ in feinen Nadeln aus. Die Zersetzung verläuft also nach der Gleichung :



$$CS{}^{OCH_3}_{SC_2H_5} + C_2H_5OK + H_2O = CO{}^{OC_2H_5}_{SK} + CH_3OH + C_2H_5SH.$$

(1) Jahresber. f. 1872, 488. — (2) J. pr. Chem. [2] 9, 114.

2) Der *isomere Aether* $CS^{OC_2H_5}_{SCH_3}$ entsteht bei Einwirkung von Methyljodid auf äthylxanthogens. Kali und ist mit dem Aether 1) in allen physikalischen Eigenschaften durchaus identisch. Auch mit Kaliumalkoholat zersetzt er sich unter Bildung desselben Salzes $CO^{OC_2H_5}_{SK}$, mit alkoholischem Ammoniak dagegen in das bei 38⁰ schmelzende *Xanthogenamid* $CS^{OC_2H_5}_{NH_2}$ und Methylmercaptan. 3) *Xanthogensäuredimethyläther* $CS^{OCH_3}_{SCH_3}$ wird durch Behandlung von methylxanthogens. Kali mit Methyljodid als eine schwach gefärbte, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedep. 167 bis 168⁰ und dem spec. Gew. 1·176 bei 18⁰ erhalten. Mit Ammoniak zersetzt er sich unter Bildung von *Methylxanthogenamid* (Schmelzp. 43⁰), mit Kaliumalkoholat wiederum unter Bildung der Aethylverbindung $CO^{OC_2H_5}_{SK}$. — Die eigenthümliche Einwirkung des Kaliumalkoholats auf die beschriebenen Aether, wodurch in allen Fällen als Endproduct eine Aethylverbindung erhalten wurde (1), wiederholte sich auch bei der Einwirkung von Kaliummethylat auf die Aethyläther $CS^{OC_2H_5}_{SC_2H_5}$ und $CS^{OC_2H_5}_{SCH_3}$, wobei jedesmal das Salz $CO^{OCH_3}_{SK}$ in büschelförmig vereinigten, glasglänzenden Nadeln erhalten wurde :



$$CS^{OC_2H_5}_{SC_2H_5} + CH_3OK + H_2O = CO^{OCH_3}_{SK} + C_2H_5SH + C_2H_5OH$$

also die Aethylgruppe durch Methyl ersetzt wurde. Auch heifser Alkohol zeigte sich einer gleichen Wirkung fähig, er verwandelte das letzterwähnte Salz $CO^{OCH_3}_{SK}$ in das Salz $CO^{OC_2H_5}_{SK}$, dagegen konnte mit Methylalkohol die umgekehrte

(1) Salomon überzeugte sich, dafs dieselbe nicht erst beim Umkrystallisiren des Rohproducts aus Alkohol entstand, obwohl letzterer, wie weiter unten gezeigt wird, die gleiche Wirkung ausübt.

Zersetzung nicht erzielt werden. — Salomon macht schliefslich auf die Regelmäfsigkeit in den Differenzen der Siedepunkte und spec. Gewichte der Xanthogensäureäther aufmerksam.

Eine Abhandlung von L. Buchner (1) über *Essigsäurebildung* enthält keine neuen Experimentaluntersuchungen. Er ist der Ansicht, dafs das Mycoderma aceti zur Essigsäurebildung aus Alkohol unnöthig sei und bei der Schnellessigfabrikation keine andere Rolle spiele, als der Platinmoor in Döbereiner's bekanntem Versuch.

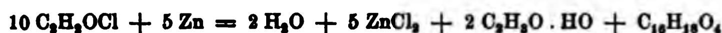
Fr. Mohr (2) hat, um einem Angriffe Hager's (3) zu begegnen, die von Ihm (4) gegebene Vorschrift zur *Bereitung von Essigsäure* nochmals geprüft und wiederum gefunden, dafs essigs. Natron durch Destillation mit der äquivalenten Menge ($^1/_2$ Mol.) Schwefelsäure vollkommen zersetzt wird, ohne dafs die erhaltene Essigsäure Spuren von schwefliger Säure oder brenzlichen Producten enthält. Buchner (5) kam bei der Wiederholung des Versuchs genau zu demselben Resultat. Die Behauptung Hager's, dafs essigs. Natron nur durch Destillation mit 2 Aeq. (1 Mol.) Schwefelsäure vollständig zersetzt werde, beruht also auf einem Irrthum.

Ueber denselben Gegenstand hat B. Hirsch (6) eine gröfsere Untersuchung veröffentlicht, aus welcher wir, da sie keinen Auszug gestattet, nur den Schlufssatz hervorheben : „dafs zur Destillation der wässerigen Essigsäure aus dem Natronsalz ein Aeq. Schwefelsäure genügt, dafs aber die Verdünnung dieser Säure mit ihrem halben Gewicht Wasser weit bessere Resultate giebt. Eine Vermehrung der Schwefelsäure auf $1^1/_2$ oder $1^3/_4$ Aeq. bringt weder sonderliche Nachtheile, noch Vortheile, wenn man die Säure in der gleichen Verdünnung anwendet; will man aber durchaus mit unverdünnter Säure arbeiten, so ist es besser, mit einer gröfseren Menge von Schwefel-

(1) N. Rep. Pharm. **22**, 168; Dingl. pol. J. **208**, 307; N. Jahrb. Pharm. **40**, 6; Arch. Pharm. [3] **3**, 215. — (2) N. Rep. Pharm. **22**, 28. — (3) Commentar zur Pharmacop. German. 23. — (4) Commentar zur Pharmacop. boruss., 3. Aufl. — (5) N. Rep. Pharm. **22**, 32. — (6) N. Jahrb. Pharm. **40**, 270.

säure bei sehr gelinder Temperatur, als mit nur 1 Aeq. derselben und unvermeidlich stärkerer Hitze zu operiren". Eisessig konnte Er mit entwässertem essigs. Natron und (überschüssiger) Schwefelsäure weder in der theoretischen Menge, noch frei von schwefliger Säure und überschüssigem Wasser erhalten und empfiehlt Er daher für deren Darstellung die Anwendung von saurem schwefels. Kali nach Pharm. Boruss. VI.

D. Tommasi und G. Quesneville (1) untersuchten das Verhalten des *Acetylchlorids gegen Zink*, durch deren Wechselwirkung Gerhardt eine braune theerartige Masse erhalten hatte. Sie erhielten nach dem Verjagen des überschüssigen Acetylchlorids durch wiederholtes Lösen des Products in heifsem Alkohol und Fällen durch Wasser ein amorphes braungelbes Pulver, löslich in Alkohol, Aether, Salzsäure, rauchender Salpetersäure, wasserfreier Essigsäure und Chloroform. Beim Verdunsten der Chloroformlösung im Vacuum wurde die Verbindung, welche Tommasi und Quesneville *Acetylid* nennen, in rothen Blättchen erhalten. Das Acetylid besitzt die Formel $C_8H_9O_2$ oder $C_{16}H_{18}O_4$ und scheint nach der Gleichung :



$$10\,C_2H_3OCl + 5\,Zn = 2\,H_2O + 5\,ZnCl_2 + 2\,C_2H_3O\,.\,HO + C_{16}H_{18}O_4$$

zu entstehen.

Crum-Brown (2) hat durch Vermischen von *Bromessigsäure mit Methylsulfid* eine aus je einem Molekül dieser Körper bestehende weifse krystallinische Verbindung erhalten.

Den *Monochloressigsäuremethyläther* $C_2H_2ClO_2 . CH_3$ erhielt L. Henry (3) durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Monochloressigsäure in Methylalkohol. Er ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit von ziemlich angenehmem Geruch. Er siedet unter einem Druck von 757 mm bei 126 bis 127°. Spec. Gew. bei 15° = 1·22. Dampfdichte = 3·71 (ber. 3·74). Er ist in Wasser unlöslich und zer-

(1) Bull. soc. chim. [2] **19**, 204; Compt. rend. **76**, 496. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1384 (Corresp.). — (3) Bulletins de l'Académie royale de Belgique [2] **35**, No. 6; juin 1873; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 742.

setzt sich nicht damit oder sehr langsam. Mit Schwefelsäure entwickelt er nicht Chlorwasserstoff und liefert mit Ammoniak erst nach einiger Zeit Monochloracetamid. Er ist isomer mit dem von Henry (1) dargestellten Methylenchloroacetat.

D. Amato hatte (2) durch Einwirkung einer schwach angesäuerten Lösung von *Cyankalium* auf eine alkoholische Lösung von *Dichloressigsäureäther* einen Körper von der Formel $CH(CO.NH_2)_2CO_2.C_2H_5$ erhalten und als *Dicarbamidoëssigäther* beschrieben. Wie Amato nun (3) mittheilt ist derselbe nichts als *Allophansäureäther* $C_2H_3N_2O_3.C_2H_5$, entstanden durch die Einwirkung des im rohen Cyankalium enthaltenen cyans. Kalis auf den als Lösungsmittel dienenden Alkohol. Durch Einwirkung einer angesäuerten Lösung von reinem cyans. Kali auf wasserhaltigen Alkohol erhält man den Aether in theoretischer Menge. Zur Darstellung giebt Er noch eine genauere Vorschrift. Der so erhaltene Allophansäureäther ist geruch- und geschmacklos, ohne Reaction auf Lackmus, wenig löslich in Wasser, mehr in Alkohol und Aether. Er schmilzt bei 190 bis 191° und zerfällt bei längerem Erhitzen auf diese Temperatur in Alkohol und Cyanursäure. Amato meint, daſs der von A. Saytzeff (4) auf analoge Art unter Anwendung von Monochloressigäther erhaltene Allophansäureäther dem gleichen Vorgange seine Entstehung verdanke. Doch hat bereits Saytzeff diese Erklärung gegeben. Wie der jetzige Befund mit Seinen früheren Analysen, welche auf die Formel $C_6H_{10}N_2O_4$ stimmten, in Einklang zu bringen ist, läſst Amato unerörtert.

A. Clermont (5) hat Seine (6) Versuche über Darstellung von *Trichloressigsäure* aus Chloralhydrat fortgesetzt. Gieſst man unter Abkühlung eine concentrirte Lösung von Chromsäure in kleinen Antheilen zu einer concentrirten Lösung von Chloralhydrat, sättigt dann die eine Hälfte der Flüssigkeit mit Kali und vermischt sie mit der anderen, so krystallisirt beim frei-

(1) Dieser Bericht S. 312. — (2) Jahresber. f. 1872, 494. — (3) Gazz. chim. ital. 1873, 469. — (4) Jahresber. f. 1865, 360. — (5) Compt. rend. 76, 774. — (6) Jahresber. f. 1872, 495.

willigen Verdunsten *trichloressigs. Kali* in den beschriebenen Octaëdern heraus. Von neuen Salzen der Trichloressigsäure beschreibt Clermont folgende. *Trichloressigs. Quecksilberoxydul* $(C_2Cl_3O_2)_2(Hg_2)$ fällt als weifser Niederschlag beim Vermischen von trichloressigs. Kali mit Quecksilberoxydulnitrat. Man wäscht ihn schnell aus und löst ihn in viel Wasser; beim freiwilligen Verdunsten scheidet sich das Salz in Büscheln kleiner Krystalle aus. *Trichloressigs. Quecksilberoxyd* $(C_2Cl_3O_2)_2Hg$ krystallisirt aus einer Lösung von gelbem Quecksilberoxyd in Trichloressigsäure in prismatischen Nadeln. Es ist wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether. *Trichloressigs. Zink* $(C_2Cl_3O_2)_2Zn + 6H_2O$ scheidet sich aus seiner Lösung nach längerem Stehen über Kalk in glänzenden, glimmerartigen, sehr zerfliefslichen Blättchen aus. *Trichloressigs. Harnstoff* $C_2Cl_3HO_2$, CH_4N_2O wurde durch Vermischen absolut alkoholischer Lösungen von Trichloressigsäure und Harnstoff in zerbrechlichen Tafeln erhalten.

H. Gal (1) hat die *Haloïdanhydride der Trichloressigsäure* dargestellt. *Trichloracetylchlorid* $C_2Cl_3O.Cl$ wurde durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Trichloressigsäure erhalten und erwies sich nach Siedepunkt (118°) und sonstigen Eigenschaften mit der bekannten Verbindung von dieser Formel als identisch. — Zur Darstellung von *Trichloracetylbromid* $C_2Cl_3O.Br$ liefs Gal Brom und amorphen Phosphor auf Trichloressigsäure einwirken. Das Product siedete rectificirt bei 143° und gab mit Wasser Trichloressigsäure, mit Alkohol deren Aether. — Beim Eintragen von Phosphortrijodid in geschmolzene Trichloressigsäure entwickelt sich neben Jodwasserstoff viel freies Jod. Das braune Destillat wird durch Destillation über Quecksilber fast farblos und scheint gegen 180° zu sieden. Es zersetzt sich mit Wasser langsam, mit Alkohol sofort unter Bildung von Trichloressigsäureäther.

(1) Bull. soc. chim. [2] **20**, 11; Compt. rend. **76**, 1019.

Bromalhydrat löst sich nach H. Gal (1) unter bedeutender Abkühlung in rauchender Salpetersäure. Erwärmt man die Lösung, so tritt bald eine lebhafte Reaction ein, die ohne äufsere Wärme fortschreitet. Nach Beendigung derselben erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Krystallmasse von *Tribromessigsäure*, welche man von der Mutterlauge trennt und aus kaltem Wasser langsam krystallisiren läfst. Die *Tribromessigsäure* bildet grofse luftbeständige Prismen des rhombischen Systems. Ihre Salze zeigen grofses Krystallisationsbestreben. Sie ätherificirt sich schon beim Erwärmen mit Alkohol. Durch Alkalien wird sie zersetzt nach der Gleichung :



$$C_2HBr_3O_2 + 2\,MOH = CHBr_3 + CO(OM)_2 + H_2O.$$

Auf demselben Wege hat übrigens schon L. Schäffer (2) die Tribromessigsäure erhalten.

C. Fahlberg (3) hat die *Glycolsäuren* verschiedenen Ursprungs verglichen, um die Frage zu entscheiden, ob die von einzelnen Beobachtern wahrgenommenen abweichenden Eigenschaften der Glycolsäure auf einer Isomerie beruhen. Er kam zu dem Resultat, dafs jene abweichenden Beobachtungen sich auf andere Art erklären lassen und dafs es demnach nur *eine* Glycolsäure giebt. Fahlberg stellte hauptsächlich die in den Mutterlaugen der Knallquecksilberfabrikation enthaltene (4) Gycolsäure, Cloëz's „*Homolactinsäure*" (5) dar, ferner die Säure aus Monochloressigsäure nach Kekulé (6) und die durch Oxydation von Alkohol entstehende Säure. Die Mutterlaugen des Knallquecksilbers wurden durch Schwefelwasserstoff von Quecksilber befreit, dann mit einem grofsen Ueberschufs von Kalkmilch mehrere Stunden gekocht, abfiltrirt, vom überschüssigen Kalk durch Kohlensäure befreit und zur Syrupsconsistenz eingedampft. In der Regel erstarrte beim Erkalten die ganze

(1) Compt. rend. **77**, 786; J. pr. Chem. [2] **8**, 334. — (2) Jahresber. f. 1871, 551. — (3) J. pr. Chem. [2] **7**, 329. — (4) Oder vielmehr bei 25° allmählich sich bildende, da die frisch — aus der Fabrik in *Schönebeck* — bezogenen Laugen nur wenig oder gar keine Glycolsäure enthielten. — (5) Jahresber. f. 1852, 496. — (6) Jahresber. f. 1858, 286.

Masse und wurde dann behufs der Reinigung mit 60 bis 70procentigem Alkohol angerührt und abgeprefst; im andern Fall fällte man den glycols. Kalk durch Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol und befreite die Fällung durch Abpressen von der Glyoxal, essigs., ameisens. und salpeters. Kalk enthaltenden Mutterlauge. Durch Umkrystallisiren aus wässeriger Lösung wurde der *glycols. Kalk* je nach deren Concentration in glänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln $[CH_2(OH)COO]_2Ca + 2H_2O$, löslich in 19 Theilen Wasser von 100°, in 80 Theilen von 15°, oder in grofsen harten, stark durchscheinenden *wasserfreien* Krystallen erhalten. Dieselben beiden Salze wurden auch aus der Säure aus Alkohol und aus Oxalsäure nach Schulze (1) erhalten. Die freie Säure wurde aus der zur Syrupsconsistenz eingedampften Lösung in concentrisch gruppirten Nadeln, beim Umkrystallisiren derselben aus alkoholfreiem Aether in blätterigen, wasserfreien und sehr luftbeständigen, bei 80° schmelzenden Krystallen erhalten. Gleiche Eigenschaften zeigte die Säure aus Monochloressigsäure. Dampft man jedoch ihre Lösung zu stark ein, oder löst man sie in alkoholhaltigem Aether, so bildet sich resp. ihr Anhydrid oder ihr Aethyläther, welche beide das Krystallisiren gänzlich verhindern. Hierdurch erklärt sich die Beobachtung flüssiger oder zerfliefslicher Glycolsäure. *Glycolsäureanhydrid* $[CH_2(OH)CO]_2O$ wird durch Eintragen der nach Drechsel (2) durch anhaltendes Erhitzen von Glycolsäure erhaltenen flüssigen Säure in Wasser als ein weifses Pulver erhalten, während sich die noch unveränderte Glycolsäure löst. In gröfserer Menge erhält man es, indem man Glycolsäure im Exsiccator mehrere Tage den Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid aussetzt und das Product mit Wasser wäscht. Das Glycolsäureanhydrid, in Alkohol, Aether und kaltem Wasser unlöslich, löst sich in kochendem unter Bildung von Glycolsäure, in geschmolzener Glycolsäure bei etwa 120° unter Bildung einer beim Erkalten flüssig bleibenden Säure. Es schmilzt bei 128 bis 130°,

(1) Jahresber. f. 1862, 284. — (2) Jahresber. f. 1863, 358.

doch steigt der Schmelzpunkt bei wiederholtem Erhitzen unter Bildung von Glycolid. — *Neutrales glycols. Blei* $(CH_2(HO)CO_2)_2Pb$ entsteht nur in saurer Lösung und bildet durchsichtige, wohl ausgebildete monokline Krystalle. Es löst sich in 31 Theilen Wasser. *Basisch glycols. Blei* $(CH_2(OH)CO_2)_2Pb + PbO$ scheidet sich beim Concentriren der Lösung des neutralen Salzes aus und wird durch Säuren zersetzt. *Glycols. Zink* $(CH_2(HO)CO_2)_2Zn + 2H_2O$, warzenförmig gruppirte Nadeln, in 26 Theilen kalten Wassers löslich. *Glycols. Kupfer* $(CH_2(HO)CO_2)_2Cu$, prächtig blaue Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser (ein Theil in 134 Theilen), leichter in heifsem (1). *Glycols. Thallium* $CH_2(HO)COOTl$, vermittelst kohlens. Thalliums dargestellt, bildet lange, spiefsige Nadeln. *Glycolsäure-äthyläther* $CH_2(HO)COOC_2H_5$ wurde durch Destillation äquivalenter Mengen von bei 100° getrocknetem glycols. Kalk und ätherschwefels. Kali erhalten und durch Fractioniren gereinigt (2). Farblose, bei 150° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·0333, die sich mit Chlorcalcium verbindet und mit Wasser in Alkohol und Glycolsäure zerfällt. — Durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Glycolsäure in zugeschmolzenen Röhren konnte keine Monochloressigsäure erhalten werden, eben so wenig deren Aether durch Erhitzen einer mit Salzsäure gesättigten alkoholischen Lösung von Glycolsäure am Rückflufskühler oder in zugeschmolzenen Röhren auf 150° (hierbei entstand etwas Glycolsäureäther); wohl aber gelang letzteres mit flüssiger, nach Kekulé dargestellter und nachweislich Monochloressigsäure enthaltender Glycolsäure. Fahlberg hält es daher für möglich, dafs auch die von Kekulé (3) beobachtete Bildung von Bromessigsäure durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Glycolsäure auf einen Gehalt der letzteren an Monochloressigsäure zurückzuführen ist. — Phosphorpentachlorid wirkt auf die Glycolsäure oder ihr Kalksalz nicht, wie

(1) Vgl. Heintz, Jahresber. f. 1861, 439. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1871, 553. — (3) Jahresber. f. 1864, 360.

Perkin und Duppa (1) angeben, unter Bildung von Chloracetylchlorid, denn das Product der Reaction ist nicht flüchtig und giebt mit Wasser wieder Glycolsäure, enthält also wahrscheinlich deren Chlorid; erst beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren entsteht Chloracetylchlorid, da das Product, mit Alkohol behandelt, Monochloressigsäureäther giebt. Auf den Glycolsäureäther wirkt Phosphorpentachlorid in der Kälte unter Bildung von Monochloressigsäureäther; beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphorchlorid im Oelbade auf 150° zerfällt der anfangs entstehende Monochloressigsäureäther weiter in Chloracetylchlorid und Aethylchlorid. — Die Glycolsäuren verschiedenen Ursprungs verhalten sich hinsichtlich der Einwirkung des Phosphorchlorids gleich.

M. Lorin (2) vervollständigte Seine (3) Angaben über das Verhalten der *Oxalsäure gegen mehratomige Alkohole*. Dem Glycerin analog verhalten sich Aethylglycol, Octylglycol, Erythrit, Mannit, Dulcit und Quercit und zwar ist die Temperatur der beginnenden Zersetzung der Oxalsäure eine niedrigere für die Glycole, eine höhere für Erythrit u. s. w. als für Glycerin, bei welchem die Zersetzung bei 75° beginnt und bei 90° in vollem Gange ist; auch liegt sie für den Dulcit, dessen Formin ein fester Körper ist, höher als für den Mannit, dessen Formin flüssig ist. *Keine* Einwirkung auf Oxalsäure zeigten Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker und Orcin; Terpentinölhydrat zerlegte sich einfach in Wasser und Terpentinöl. Lorin zieht eine Parallele zwischen der Umwandlung der Oxalsäure in Ameisensäure durch mehratomige Alkohole und der Aetherbildung durch Schwefelsäure.

In einer zweiten Abhandlung beschreibt Lorin (4) Versuche, aus denen Er die Bestätigung Seiner Annahme folgert, dafs der Zersetzung der Oxalsäure durch mehratomige Alkohole

(1) Jahresber. f. 1859, 289. — (2) Ann. chim. phys. [4] **29**, 367; Bull. soc. chim. [2] **20**, 241. — (3) Jahresber. f. 1870, 644. — (4) Ann. chim. phys. [4] **30**, 447; Bull. soc. chim. [2] **20**, 434; Compt. rend. **77**, 129 u. 363.

die Bildung von *Oxalsäureäthern* der letzteren (wie Lorin glaubt, neutralen) vorangeht. Aus einer längere Zeit auf 65° erwärmten Mischung von Oxalsäure und Glycerin wurde durch Ausziehen mit Aether ein weifser, seidenartiger Körper von fettigem Ansehen erhalten, welcher durch Feuchtigkeit leicht verändert wurde, in trockenem Zustande leicht schmolz und bei 53° wieder erstarrte. Höher erhitzt zerlegte er sich in Kohlenoxyd und Glycerin (1), bei der Destillation im Vacuum dagegen theilweise in ein Gas (wahrscheinlich (!) Kohlensäure) und wässerige Ameisensäure, in der einige Tröpfchen von Oxaläther schwammen (das Aethyl desselben stammte aus dem zum Ausschütteln angewendeten Aether). Die wässerige Lösung des Körpers, den Lorin für ein Gemisch hält, weshalb auf die angegebenen physikalischen Eigenschaften wenig Gewicht zu legen sei, gab mit Ammoniak reichliche Mengen von Oxamid. Ebenso wurde Oxamid erhalten, wenn Mischungen von Glycerin und Oxalsäure in verschiedenen Verhältnissen auf verschiedene Temperaturen erwärmt oder auch bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit sich selbst überlassen (in letzterem Fall gelingt die Reaction besonders leicht bei Anwendung der wasserfreien Verbindungen) und dann mit Ammoniak behandelt wurden. In gleicher Weise wurde die Bildung von *Oxalinen* noch für Aethylglycol, Octylglycol, Mannit, Dulcit, Erythrit und Quercit nachgewiesen, keine Reaction trat ein bei Rohr-, Trauben- und Milchzucker. Einatomige Alkohole gaben nur eine schwache Trübung. Lorin betrachtet die Reaction als charakteristisch für mehratomige Alkohole.

H. Debus (2) hat die Angaben Friedländer's (3) über die *Glycolinsäure* einer genauen Revision unterzogen, da die

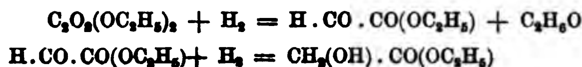
(1) Nach A. Henninger (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1134) müfste die Verbindung Lorin's, wenn sie wirklich der Oxalsäureäther des Glycerins $C_3H_5(OH)(O.CO)_2$ wäre, beim Erhitzen nicht Kohlenoxyd und Glycerin, sondern nach den Untersuchungen von Ihm und Tollens (vgl. Jahresber. f. 1869, 382) Kohlensäure und Allylalkohol geben. — (2) Ann. Chem. Pharm. **166**, 109. — (3) Jahresber. f. 1864, 366.

von Friedländer für diese Säure aufgestellte Formel $C_2H_4O_4$ der bisher durch alle genaueren Untersuchungen bestätigten Regel widerspricht, nach welcher nicht nur die Alkohole, sondern auch die Säuren nie eine die Zahl der Kohlenstoffatome übersteigende Anzahl Wasserreste im Molekül enthalten. Er konnte die Glycolinsäure weder bei der Einwirkung von Wasser, Säuren oder Basen auf die ihr der Formel nach so nahe stehende Glyoxylsäure $C_2H_2O_3$ beobachten, noch sie bei viermaliger sorgfältiger Wiederholung des von Friedländer angegebenen Verfahrens — Einwirkung von *Natriumamalgam* auf mit dem dreifachen Gewicht absoluten Alkohols gemischten *Oxaläther* — erhalten. Er erhielt vielmehr auf dem letzteren Wege, wie auch schon A. Eghis (1) an Stelle der Glycolinsäure *Glycolsäure*, beobachtete aber aufserdem hierbei die Bildung von *Weinsäure*. Aus der ausführlichen Beschreibung Seiner Versuche sei hier nur angeführt, dafs Er Sich zur Isolirung und Reinigung der vermeintlichen Glycolinsäure wie Eghis des Kalksalzes bediente. Die Formel des *glycols. Kalks* anlangend, entscheidet sich Debus für $2\,Ca(C_2H_3O_3)_2 + 9\,H_2O$ für das lufttrockene und $2\,Ca(C_2H_3O_3)_2 + 6\,H_2O$ für das über Schwefelsäure getrocknete Salz. *Ein* Theil des wasserfreien Salzes erforderte 82·1 Theile Wasser von 10° zur Lösung (das Kalksalz der aus Alkohol dargestellten Glycolsäure löste sich in 81·9 Theilen Wasser von 10°). Die Analyse des erhaltenen *weins. Kalks* führte zu der Formel :



$$2\,C_4H_4CaO_6 + 7\,H_2O, \text{ bei } 140^0 : C_4H_4CaO_6 + H_2O.$$

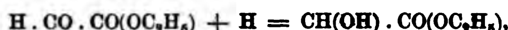
Debus nimmt an, dafs sich bei der Reduction von Oxaläther durch Natriumamalgam vorübergehend Glyoxylsäure oder deren Aether bilde; aus diesem entstehe durch weitere Reduction Glycolsäureäther :



$$C_2O_2(OC_2H_5)_2 + H_2 = H.CO.CO(OC_2H_5) + C_2H_6O$$
$$H.CO.CO(OC_2H_5) + H_2 = CH_2(OH).CO(OC_2H_5)$$

(1) Jahresber. f. 1871, 554.

oder das ungesättigte Molekül $CH(OH).CO(OC_2H_5)$ nach der Gleichung :



$$H.CO.CO(OC_2H_5) + H = CH(OH).CO(OC_2H_5),$$

welches sich mit einem zweiten gleicher Art zu Weinsäureäther verbinde. Als drittes Glied schliefse sich die Desoxalsäure an, welche nach Brunner (1) aus 3 Mol. Glyoxylsäure und 1 Mol. Wasserstoff sich zusammensetze. Debus hebt noch als besonders beachtenswerth hervor, dafs im obigen Falle die Weinsäure sich direct vom Oxaläther bildet und nicht etwa durch Zersetzung eines complexen Moleküls (sogenannter Desoxalsäure); denn auch nach Zusatz einer zur Zersetzung des Oxaläthers unzureichenden Menge von Natriumamalgam, so dafs die wässerige Lösung der aus der alkoholischen Mischung abgeschiedenen Natronsalze saure oder neutrale Reaction besitzt, erhalte man durch Zusatz von essigs. Kalk zu dieser wässerigen Lösung sogleich einen Niederschlag von weins. Kalk.

J. Pierre und E. Puchot (2) berichten ausführlicher über die durch *Oxydation der* betreffenden *Gährungsalkohole* entstehende *Propion-*, *Butter-* und *Valeriansäure*, indem Sie namentlich die Darstellung derselben im gröfseren Mafsstabe umständlich beschreiben. Den Tabellen über die specifischen Gewichte der Säuren und der Buttersäureäther entnehmen wir im Anschlufs an den Bericht über die entsprechenden Aldehyde (3) folgende Werthe für $\frac{V_t}{V_0}$ [bezüglich des Werthes von V_0 siehe (4)] :

t^0	$C_3H_6O_2$	$C_4H_8O_2$	$C_4H_7(CH_3)O_2$	$C_4H_7(C_2H_5)O_2$	$C_5H_{10}O_2$
0	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000
10	1·0108	1·010	1·0124	1·0125	1·0096
20	1·0218	1·021	1·0256	1·0254	1·0194
30	1·0330	1·032	1·0385	1·0385	1·0294
40	1·0445	1·0435	1·0518	1·052	1·0397

(1) Jahresber. f. 1870, 676. — (2) Ann. chim. phys. [4] **28**, 71 u. 368; **29**, 228; Monit. scientif. [3] **3**, 249. — (3) Jahresber. f. 1870, 589. — (4) Jahresber. f. 1872, 498, 510 und 518. Daselbst ist zu lesen S. 498 : 141·5 statt 146·6°, S. 510 : 139·8 statt 193·8° und 0·805 statt 0·815°.

t^0	$C_3H_6O_2$	$C_4H_8O_2$	$C_4H_7(CH_3)O_2$	$C_4H_7(C_2H_5)O_2$	$C_5H_{10}O_2$
50	1·0562	1·055	1·0654	1·066	1·0503
60	1·0682	1·067	1·0807	1·080	1·0613
70	1·0806	1·0795	1·0964	1·0947	1·0727
80	1·0932	1·092	1·1139	1·1097	1·0844
90	1·1062	1·105	1·132	1·1252	1·0964
93	—	—	1·1377	—	—
100	1·1195	1·119	—	1·1418	1·1088
110	1·1332	1·133	—	1·1588	1·1212
113	—	—	—	1·1649	—
120	1·1471	1·148	—	—	1·1338
130	1·1615	1·163	—	—	1·1468
140	1·1761	1·179	—	—	1·1598
141·5	1·1783	—	—	—	—
150	—	1·195	—	—	1·1733
155·5	—	1·204	—	—	—
160	—	—	—	—	1·1870
170	—	—	—	—	1·2012
173	—	—	—	—	1·2127.

Aus der für die Buttersäure gegebenen Zusammenstellung Ihrer Resultate mit denen früherer Beobachter, in welcher Sie besonders hervorheben, daſs der von Ihnen gefundene Siedepunkt der Buttersäure (155·5°) in der Mitte zwischen den von Grünzweig (1) für normale und Isobuttersäure gefundenen liege, scheint hervorzugehen, daſs Pierre und Puchot die Unterscheidung dieser beiden Säuren noch nicht für hinlänglich begründet ansehen.

J. H. van 't Hoff (2) hat *Propionsäure* durch Erhitzen von oxals. Kali mit trockenem Natriumäthylat erhalten. Es destilliren hierbei ölige Producte, die nicht näher untersucht wurden; der Rückstand wurde mit Wasser ausgelaugt, die Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt : das stark saure Destillat enthielt neben Ameisensäure Propionsäure, welche durch Analyse des Silbersalzes nachgewiesen wurde. Die Reaction ist ein Analogon der Bildung von Ameisensäure aus Oxalsäure und Kalihydrat :

(1) Jahresber. f. 1871, 569. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1107.


$$KOOC\text{-}COOK + H\text{-}OK = KOOC\text{-}H + CO(OK)_2;$$

$$KOOC\text{-}COOK + C_2H_5\text{-}OK = KOOC\text{-}C_2H_5 + CO(OK)_2.$$

Unter den Producten der Einwirkung von oxals. Kali auf Phenolkalium konnte Benzoësäure nicht aufgefunden werden.

Berthelot (1) hat einige Versuche zur Aufklärung der Thatsache, dafs bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf die Alkoholate der Alkalimetalle immer als Hauptproduct Ameisensäure statt höherer Fettsäuren entsteht, angestellt. Er fand zunächst, wie schon kürzlich Hagemann (2), dafs auch bei Anwendung von *absolutem* Alkohol zur Darstellung des Natriumalkoholats nur sehr wenig Propionsäure gebildet wird. Um nun jede Spur Wasser auszuschliefsen, unterwarf Er eine Lösung von Baryumalkoholat (3) in absolutem Alkohol, welche kein Barythydrat enthalten kann, da dieses in absolutem Alkohol unlöslich ist, der Einwirkung des Kohlenoxyds. Dasselbe wird langsam aber reichlich absorbirt, wiewohl es nicht gelingt, allen Baryt mit Kohlenoxyd zu sättigen. Bei der Analyse des entstandenen Körpers, welcher durch Verdunsten der alkoholischen Lösung in einer tarirten Retorte im absolut trockenen Wasserstoffstrome in wägbarem Zustande erhalten war, wurde daher nach dem Zusatz von Wasser, welches die neue Verbindung in Alkohol und ameisens. Baryt umsetzt, und dem Abdestilliren des Alkohols zunächst der freie Baryt alkalimetrisch bestimmt und bei der Berechnung als Baryumalkoholat in Abzug gebracht. Die Analyse ergab die Formel des *propions. Baryts*, von welchem sich jedoch die Substanz, ebenso wie vom ameisensauren, durch ihre Löslichkeit in Alkohol und die Zersetzbarkeit durch Wasser nach der Gleichung :


$$C_3H_5baO_2 + H_2O = C_2H_6O + CHbaO_2 \quad (4)$$

(1) J. pr. Chem. [2] 8, 22 aus Ann. chim. phys. [4] 30, 139; Bull. soc. chim. [2] 19, 160. — (2) Jahresber. f. 1871, 554. — (3) Dasselbe entsprach, aus seiner Lösung durch Kochen ausgeschieden und im Wasserstoffstrom getrocknet, bei der Analyse der Formel C_2H_5baO. — (4) Der Einfachheit wegen sei hier und in den folgenden Formeln der Gebrauch des Zeichens $ba = Ba_{1/2}$ gestattet.

unterscheidet. Berthelot nennt sie *äthylameisens. Baryt* und giebt die Formeln :

C_2H_5baO, CO oder $C_2H_4(CHbaO_2)$: äthylameisens. Baryt;

$C_3H_5baO_2$: propions. Baryt.

H. Kolbe (1) legt, auf die Unverständlichkeit der Formeln Berthelot's und darauf hinweisend, daſs nach Seiner und der meisten Chemiker Auffassung die Propionsäure eben Aethylameisensäure sei, Seine Vorstellung von der Constitution des Berthelot'schen Salzes dar. Nach derselben ersetzt das Kohlenoxyd ein Wasserstoffatom des Aethyls im Baryumalkoholat, indem es sich mit demselben gleichzeitig zu dem Radical Formyl verbindet. Er giebt die Formeln :

äthylameisens. = propions. Baryt $(C_2H_5)COOba$;

formylirtes Aethylat des Baryums (Berthelot's äthylameisens. Baryt) $C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\HCO\end{matrix}\right\}Oba$.

B. Tollens hat in Gemeinschaft mit mehreren anderen Chemikern die durch Oxydation des Allylalkoholbromürs, für welches Er jetzt zur Vermeidung von Verwechselungen den Namen *Dibrompropylalkohol* vorzieht, entstehende *β-Dibrompropionsäure* und ihre Zersetzungsproducte genauer untersucht. Aus der ersten Abhandlung von G. Münder und B. Tollens (2) ist hier nachträglich des früher Berichteten (3) nur auf die genauere Beschreibung der Darstellung der β-Dibrompropionsäure, sowie des Dibrompropylalkohols und des Allylalkohols und auf die einiger neuen Salze aufmerksam zu machen. Das *Kaliumsalz* $C_3H_3Br_2O_2K$ konnte nicht rein erhalten werden. Aus einer mit Kalilauge fast neutralisirten concentrirten Lösung der Säure in Wasser resultirte beim Stehen über Schwefelsäure neben Bromkalium ein Salz, dessen Analyse entfernt auf obige Formel stimmte und welches nicht umkrystallisirt werden konnte; aus einer alkoholischen, mit alkoholischem Kali annähernd neutralisirten Lösung der Säure fällte Aether einen Krystallbrei, welcher beim Umkrystallisiren aus Wasser prachtvolle Blättchen

(1) J. pr. Chem. [2] 8, 27. — (2) Ann. Chem. Pharm. 167, 222. — (3) Jahresber. f. 1872, 499.

lieferte, die sich jedoch als ein Gemisch von *monobromacryls. Kali* (73 Proc.) und Bromkalium (27 Proc.) erwiesen. Das *Ammoniumsalz* $C_3H_3Br_2O_2 . NH_4$ wurde auf einem der zweiten Darstellungsart des Kaliumsalzes nachgeahmten Wege in prachtvollen Blättchen erhalten. Das *Calciumsalz* $(C_3H_3Br_2O_2)_2Ca + 2 H_2O$ schied sich aus einer, bei 40 bis 50° mit Kalkspathpulver neutralisirten alkoholischen Säurelösung beim Erkalten in schön seidenglänzenden, über Schwefelsäure verwitternden Nadeln ab. Das *Strontiumsalz* $(C_3H_3Br_2O_2)_2Sr + 6 H_2O$ konnte auf analoge Art nur in äufserst kleinen Mengen, das *Baryumsalz* gar nicht erhalten werden; an Stelle des letzteren bildeten sich ölige Tropfen, die sich allmählich in eine ganz unlösliche hornartige Masse verwandelten, welche bei der Behandlung mit Säuren und Wasser allmählich durchscheinend wurde und gallertartig zu einem ungeheuren Volum aufquoll. — Eine vorläufige Untersuchung der zuerst von Friedel und Machuca (1) dargestellten Dibrompropionsäure aus Propionsäure zeigte ihre Verschiedenheit von der obigen, weshalb sie als α-Dibrompropionsäure zu unterscheiden ist. — Von der, durch Entbromung der *β-Dibrompropionsäure* entstehenden *Acrylsäure* (2) beschreiben W. Caspary und B. Tollens (3) einige weitere Verbindungen. Das *Bleisalz* wird, wenn man seine Lösung *in der Kälte* durch Kohlensäure von überschüssigem Blei befreit, vollkommen rein erhalten, im anderen Falle bildet sich leicht etwas basisches Salz. Es ist wasserfrei (4). Die Lösungen verlieren bei längerem Stehen und Abdampfen etwas freie Säure. Das *Silbersalz* ist nicht so leicht zersetzlich, wie es nach früheren Angaben scheint. *Acryls. Kalk* $(C_3H_3O_2)_2Ca$ bildet eine strahlige, in Nadeln krystallisirende, sehr hygroskopische Masse. *Acryls. Strontian* $(C_3H_3O_2)_2Sr$ stellt sehr lösliche kleine rhombische Tafeln dar. *Acrylsäuremethyläther* $C_3H_3O_2 . CH_3$ wurde durch Behandlung einer methylalkoholischen Lösung von β-Dibrompropionsäure-

(1) Jahresber. f. 1861, 461. — (2) Jahresber. f. 1871, 568; f. 1872, 507. — (3) Ann. Chem. Pharm. 167, 240. — (4) Entgegen der Angabe Linnemann's, Jahresber. f. 1872, 507.

methyläther mit Zink und Schwefelsäure erhalten. Höchst durchdringend riechende Flüssigkeit vom Siedep. 80 bis 85°. Der *Aethyläther* ist schon beschrieben (1). *Acrylsäureallyläther* $C_3H_3O_2 . C_3H_5$, in analoger Weise dargestellt, bildet eine unangenehm stechend riechende Flüssigkeit, die zwischen 119 und 124° siedet, bei der Destillation aber plötzlich sich gallertartig zu verdicken pflegt, worauf bei Steigerung der Temperatur der Rest unverändert überdestillirt. Eine ähnliche Umwandlung erleidet der Aether auch nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, besonders im Sonnenlicht (2). Die übrigen Acrylsäureäther, die freie Säure sowie verschiedene Allylverbindungen veränderten sich während mehrerer Monate im Sonnenlicht nicht. Die freie *Acrylsäure*, aus acryls. Blei, welches man zweckmäfsig mit gleichviel Sand mischt, durch Schwefelwasserstoff bei 170° erhalten, siedete bei etwa 140° und schmolz, in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht, schon bei — 10° wieder. Ihr Siedepunkt ist also genau der der Propionsäure, und dasselbe Verhältnifs findet zwischen ihren Aethern und denen der Propionsäure sowie auch den Metameren derselben statt. Ein Versuch zur Ueberführung von Acrylsäure in Propionsäure vermittelst Natriumamalgam nach Linnemann (3) führte zu keinem entscheidenden Resultat (4); in saurer Lösung (mit Zink und Schwefelsäure) entsteht jedenfalls *keine* Propionsäure. Durch Addition von Brom wurde aus der Acrylsäure wieder die ursprüngliche β-Dibrompropionsäure erhalten (5), so dafs eine innere Umlagerung bei dieser und der entgegengesetzten Reaction nicht anzunehmen ist. — R. Wagner und B. Tollens (6) haben ferner das aus β-Dibrompropionsäure

(1) Jahresber. f. 1871, 568. — (2) Diefs Verhalten erinnert an das des Styrols, der Vinylverbindungen nach Hofmann und nach Baumann (Jahresber. f. 1872, 305) u. s. w. — (3) Jahresber. f. 1863, 327. — (4) Soviel wenigstens aus der Abhandlung zu ersehen ist; Caspary u. Tollens halten sich jedoch von der Bildung von Propionsäure überzeugt. — (5) Die Angaben von Cahours (Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 83) und Wichelhaus (Jahresber. f. 1867, 403) sind danach zu berichtigen. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 512.

durch Kochen mit 2 Mol. Kalihydrat in alkoholischer Lösung neben Bromkalium nach der Gleichung :

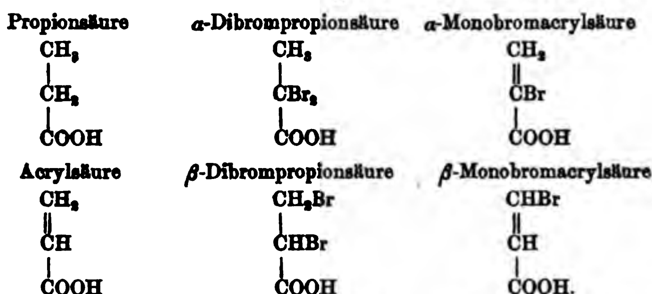


$$C_3H_4Br_2O_2 + 2\,KOH = C_3H_2BrO_2K + KBr + 2\,H_2O$$

entstehende *monobromacryls. Kalium* und die daraus durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether dargestellte *Monobromacrylsäure* genauer untersucht. Das Kaliumsalz bildet prächtige Blätter, die Säure farblose rechtwinklige mikroskopische Säulen von propionsäureartigem Geruch und reizender Wirkung auf die Haut. Sie schmilzt bei 69 bis 70° und verwandelt sich bei dem Versuch, sie zu destilliren, plötzlich in eine unlösliche Gallerte, während ein Theil unter Bromwasserstoffentwicklung verkohlt. Durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° wird die ursprüngliche β-Dibrompropionsäure regenerirt. — Ein eingehenderes Studium der aus Monobrompropionsäure (aus Propionsäure) entstehenden *α-Dibrompropionsäure* ergab O. Philippi und B. Tollens (1) mit Bestimmtheit die Verschiedenheit dieser Säure von der β-Dibrompropionsäure. Die reine Säure, welche wenig hygroskopisch ist, krystallisirt in schönen rechtwinkeligen mikroskopischen Tafeln oder quadratischen Octaëdern, sowie allen Uebergangsformen beider; sie schmilzt bei 61°, also nahe der β-Säure (Schmelzp. 64°), aber ein Gemisch beider Säuren bleibt wochenlang flüssig. Die α-Säure siedet unter sehr geringer Zersetzung constant bei 220 bis 221° (bei der β-Säure steigt der Siedep. unter Zersetzung bis 240°), ihr *Aethyläther* bei 190 bis 191°, also 22° niedriger als der der β-Säure; derselbe bildet ein campherartig riechendes Liquidum vom spec. Gew. 1·7536 bei 12°. Ihre Salze sind weit beständiger als die der β-Säure und lassen sich mit Leichtigkeit aus den entsprechenden Carbonaten oder Hydraten darstellen. So bildet das *Calciumsalz* $\alpha(C_3H_3Br_2O_2)_2Ca + 2\,H_2O$ und das *Baryumsalz* $\alpha(C_3H_3Br_2O_2)_2Ba + 9\,H_2O$ seidenglänzende Nadeln, die bei 90° wasserfrei werden. Den wichtigsten Unterschied zeigt die

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 515 und 1889 (Corresp.).

α-Säure im Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure), wodurch sie in *Propionsäure* übergeht (1). Mit Kali bildet sie unter Bromwasserstoffverlust *Monobromacrylsäure*, die wie die Bromacrylsäure aus der β-Säure bei 69 bis 70° schmilzt, sich aber im Kaliumsalz von jener unterscheidet, weshalb sie als *α-Monobromacrylsäure* zu bezeichnen ist. Durch Addition von Bromwasserstoff entsteht aus ihr, wie aus der isomeren Verbindung, β-Dibrompropionsäure, wodurch die analoge Constitution und besonders die Existenz der Carboxylgruppe in der β-Säure und folglich auch in der Acrylsäure im Gegensatz zu der Annahme von Wislicenus (2) bewiesen wird. Berücksichtigt man, daſs die Monobrompropionsäure (aus welcher die α-Dibrompropionsäure entsteht) nach den Untersuchungen von Friedel und Machuca sowie von H. L. Buff (3) das Brom am mittleren Kohlenstoffatom enthält, so lassen sich die gesammten Thatsachen nur durch folgende Formeln erklären :

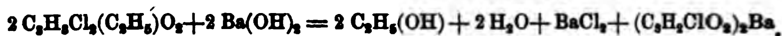


Werigo und Okulitsch (4) haben gefunden, daſs die Natur der *Zersetzungsproducte des Chloranhydrids der Glycerinsäure* von den Bedingungen abhängt, bei welchen die Zersetzung vor sich geht. Während Wichelhaus (5) durch Zersetzung mit Alkohol und dann mit Barythydrat β-Chlorpropionsäure er-

(1) Das Bleisalz derselben krystallisirte, entgegen der Angabe von Linnemann (Jahresber. f. 1871, 556), in breiten, denen des acryls. Blei ähnlichen Nadeln, ebenso das aus anderweitiger Propionsäure dargestellte. — (2) Dieser Bericht S. 555. — (3) Jahresber. f. 1866, 383. — (4) Ann. Chem. Pharm. 167, 49. — (5) Jahresber. f. 1867, 399.

hielt, bekamen Sie durch Zersetzung mit Wasser eine Säure, welche zwei Atome Chlor und zwei Atome Sauerstoff im Molekül enthält, also eine *Dichlorpropionsäure*. Rein wurde dieselbe jedoch nur dann erhalten, wenn das Chlorid der Glycerinsäure, durch Einwirkung von 3 Mol. Phosphorchlorid auf 1 Mol. Glycerinsäure unter Zusatz von Phosphoroxychlorid bei möglichster Vermeidung von Temperaturerhöhung dargestellt, sehr allmählich — durch Zusammenstellen mit Natronlauge unter eine Glasglocke — zersetzt wurde; das *Bleisalz* der Säure entsprach dann der Formel $(C_3H_3Cl_2O_2)_2Pb + 2\,Pb(OH)_2$. Zersetzte man dagegen das rohe Chloranhydrid durch Eingiefsen in Wasser, so wurde nach Abscheidung der Phosphorsäure und Salzsäure durch Bleihydroxyd ein Bleisalzgemisch von der Formel $2\,(C_3H_4ClO_3)_2Pb + (C_3H_5O_4)_2Pb + Pb(OH)_2$ und daraus ein Säuregemisch $2\,C_3H_5ClO_3 + C_3H_6O_4$ erhalten. — Wiederum andere Zersetzungsproducte gab das Chloranhydrid, wenn es vorher einige Zeit (2 Stunden) auf 145 bis 150° erwärmt worden war, wobei zuerst Phosphoroxychlorid, dann Phosphorchlorid abdestillirte. Beim Eingiefsen in Wasser wurde jetzt ein dicker Syrup erhalten, der sich beim Schütteln mit einer Barythydratlösung löste und zersetzte unter Bildung von Chlorbaryum und *chlormilchs. Baryum*, welches, nach Entfernung des Chlorbaryums durch Silbersulfat, aus dem Filtrat im Vacuum in warzenförmigen Aggregaten auskrystallisirte und aus 70° warmem Wasser unter geringer Zersetzung umkrystallisirt werden konnte; bei längerem Erwärmen seiner Lösung zersetzte es sich unter Abscheidung eines *unlöslichen* Pulvers von der Formel des glycerins. Baryums. Beim Eingiefsen in Alkohol wurde ein Aether erhalten, dessen bei 185 bis 190° siedender Hauptantheil annähernd die Zusammensetzung des *Dichlorpropionsäureäthers* zeigte und bei der Zersetzung durch Barytwasser ein Salz gab, das wahrscheinlich als Doppelsalz von Chlorbaryum und einem organischen Baryumsalz zu betrachten ist. Letzteres wurde nach Entfernung des Chlorbaryums durch Silbersulfat in glänzenden blätterigen Krystallen erhalten und besafs die Zusammensetzung des mono-

chlorpropions. Baryums, ist jedoch wahrscheinlicher *monochloracryls*. Baryum, entstanden nach der Gleichung :



$$2\,C_3H_3Cl_2(C_2H_5)O_2 + 2\,Ba(OH)_2 = 2\,C_2H_5(OH) + 2\,H_2O + BaCl_2 + (C_3H_2ClO_2)_2Ba.$$

Auch dieses Salz wird durch Wasser allmählich zersetzt. — Der *β-Chlorpropionsäureäther* von Wichelhaus vom Siedep. 150 bis 160° konnte nicht erhalten werden. Werigo und Werner (1) kamen bei der Wiederholung der Versuche über die Zersetzung des Glycerinsäurechloranhydrids durch Alkohol zu wenig constanten Resultaten. Sie destillirten daher, von der Voraussetzung ausgehend, dafs das bei der Bildung des Chloranhydrids entstehende Phosphoroxychlorid durch Massenwirkung den vollständigen Verlauf der Reaction $C_3H_6O_4 + 3\,PCl_5 = C_3H_3OCl_3 + 3\,PCl_3O + 3\,HCl$ hindere, 2 Mol. des Phosphoroxychlorids ab und erhitzten den Rückstand dann noch eine Stunde auf 125°. Bei diesem Gange der Reaction, welchen Sie den *normalen* nennen (2), entsteht, den vorhandenen Analogien entsprechend, wesentlich das *Chloranhydrid der Dichlorpropionsäure* als ein zäher, nicht krystallisirender Körper. Bei seiner Zersetzung durch Alkohol entsteht als Hauptproduct eine bei 180 bis 190° siedende Flüssigkeit, die nach wiederholtem Fractioniren, bis sie keine zähen Rückstände mehr giebt, genau die Zusammensetzung des *Dichlorpropionsäureäthers* besitzt und bei der Zersetzung durch Barythydrat das Doppelsalz $(C_3H_2ClO_2)_2Ba + BaCl_2 + 2\,H_2O$ liefert. Nach Abscheidung des Chlorbaryums in oben besprochener Weise wurde ein Salz erhalten, das nach dem Umkrystallisiren aus heifsem verdünnten Alkohol nun die Zahlen des *monochloracryls. Baryums* gab; die gewonnene Menge desselben entsprach genau der oben gegebenen Gleichung. Die daraus dargestellte *Monochloracrylsäure* $C_3H_3ClO_2$ bildete Büschel dünner Nadeln. Sie ist aufserordentlich flüchtig, von

(1) Ann. Chem. Pharm. 170, 163. — (2) Man sollte meinen, dafs dieselben Bedingungen auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 145 bis 150°, wobei zuerst das Phosphoroxychlorid abdestillirt, erfüllt seien. Auch Wichelhaus hat vor der Zersetzung durch Alkohol den gröfsten Theil des Phosphoroxychlorids abdestillirt.

eigenthümlichem starkem Geruch, schmilzt bei etwa 65°, wird jedoch, ähnlich wie die Bromacrylsäure von Wagner und Tollens (1), beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt wieder fest und in Wasser unlöslich. Bei der Behandlung mit Silberoxyd giebt sie, wie die β-Chlorpropionsäure von Wichelhaus, deren Eigenschaften sie theilt, *Carbacetoxylsäure*, doch bleibt ihre Identität mit ersterer noch dahin gestellt (2). Bei der Zersetzung der Lösung des obigen Doppelsalzes durch Schwefelsäure wurde eine Flüssigkeit erhalten, die sich gegen Bleioxyd wie Dichlorpropionsäure verhielt, indem sie damit das weiter oben beschriebene basische Bleisalz gab, an Aether jedoch anfangs reine Monochloracrylsäure abgab; nur bei vollständiger Erschöpfung mit Aether und Verdunsten der vereinigten Auszüge wurden ölige Säuren erhalten, die je nach den Umständen die Eigenschaften der (in Aether unlöslichen) Dichlorpropionsäure oder der (in Aether löslichen) Monochlormilchsäure (s. o.) besafsen.

J. Wislicenus (3) hat die bisherigen Resultate Seiner neueren Untersuchungen über die *isomeren Milchsäuren*, welche theilweise bereits aus vorläufigen Mittheilungen in diesen Jahresbericht (4) übergegangen sind, in mehreren gröfseren Abhandlungen niedergelegt. Der ersteren derselben, welche die durch Einwirkung von Silberoxyd auf β-Jodpropionsäure (aus Glycerinsäure) entstehenden Säuren zum Gegenstande hat, entnehmen wir zur Ergänzung des früher Berichteten das Nachstehende. Für das *Natriumsalz* der bei jener Reaction als Hauptproduct entstehenden Säure $C_3H_6O_3$, für welche Wislicenus den Namen *Hydracrylsäure* beibehält, charakteristisch ist, dafs man es aus alkoholischer Lösung in, obwohl undeutlichen und nur bei sehr langsamer Ausscheidung aus heifser, nicht vollständig gesättigter Lösung ihrer Form nach mit

(1) Vgl. diesen Bericht S. 549. — (2) Vgl. die Angaben von Linnemann Jahresber. f. 1872, 506. — (3) Ann. Chem. Pharm. **166**, 3; **167**, 302, 346; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1895; Chem. Centr. 1873, 329. — (4) f. 1869, 533; f. 1870, 652; f. 1871, 568.

bloſsem Auge erkennbaren Krystallen erhält; meist sind dieselben zu lockeren Krusten mit einander verwachsen. Die Krystalle des *Zinksalzes* gehören nach Messungen von F. Schalch (1) dem anorthischen (triklinen) Systeme an; sie lösen sich (wasserhaltig) bei 15·5° in 1·19, bei 16·5° in 0·89 Theilen Wasser, schmelzen bei 160° und hinterlassen bei stärkerem Erhitzen unter Wasserverlust eine feste, farblose, amorphe Masse, die zum Theil aus Zinkacrylat besteht. *Hydracryls. Zinkcalcium* $C_{12}H_{20}ZnCaO_{12}$ wurde nach den Angaben von Heintz (2) in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. *Hydracryls. Silber* $C_3H_5AgO_3$ wurde durch Ausfällen einer Lösung von frisch gefälltem Silberoxyd in der freien Säure mit Alkohol und Umkrystallisiren aus warmem Wasser (3) in zarten, auch in kaltem Wasser leicht löslichen Nadeln erhalten. Die freie Hydracrylsäure zerfällt bei der trocknen Destillation oder beim Kochen mit einem Gemisch gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure und Wasser nach der Gleichung :



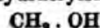
$$C_3H_6O_3 = H_2O + C_3H_4O_2$$

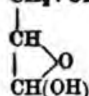
in Wasser und *Acrylsäure*. Die *Oxydation* der Hydracrylsäure vermittelst Kaliumdichromat oder Salpetersäure von 1·35 spec. Gew. führte zu Oxalsäure, aber nicht zu Malonsäure. Mit wechselnden Mengen Silberoxyd ($^2/_3$ bis $^5/_2$ des zur Bildung von Glycerinsäure (4) nach der Gleichung $C_3H_6O_3 + 2\,AgOH = 2Ag + H_2O + C_3H_6O_4$ erforderlichen) wurde Oxalsäure und Glycolsäure und in einem Falle *Carbacetoxylsäure* (5), aber keine Glycerinsäure erhalten. Auſserdem entstand — so auch bei Anwendung von Chromsäure oder Salpetersäure — Kohlensäure, aber nicht

(1) Gemessene Winkel : $\infty P\breve{\infty} : r\infty P = 106^\circ 53'$, $\infty P\breve{\infty} : \infty P\breve{n} = 149^\circ 16{\cdot}5'$, $\infty P\breve{\infty} : 0P = 95^\circ 44'$, $0P : r\infty P = 140^\circ 12'$, $0P : P\bar{\infty} = 107^\circ 34'$, $\infty P\breve{\infty} : P\bar{\infty} = 90^\circ 16'$, $r\infty P : rm'P'\breve{n}' = 150^\circ 22'$, $\infty P\breve{\infty} : rm'P'\breve{n}' = 94^\circ 48'$ und $85^\circ 12'$. — (2) Jahresber. f. 1871, 564. Heintz bezeichnet die Säure aus β-Jodpropionsäure als *Aethylenmilchsäure*. — (3) Beim Kochen der Lösung scheidet sich Silber ab. — (4) Deren Entstehung man nach der Auffassung der Hydracrylsäure als Glycerinaldehydsäure von Socoloff (Jahresber. f. 1869, 581) vermuthen sollte. — (5) Jahresber. f. 1867, 403.

Essigsäure. Schmelzendes Kali lieferte Ameisensäure, Essigsäure, etwas Oxalsäure und vielleicht Glycolsäure. — Die Lieben'sche Jodoformreaction gab Hydracrylsäure, im Gegensatz zu Gährungsmilchsäure, nicht, was, wie die Oxydationsversuche, für die Abwesenheit der CH_3-Gruppe spricht. — Bezüglich des Natriumsalzes der bei der Einwirkung von Silberoxyd auf β-Jodpropionsäure als Nebenproduct entstehenden *Dihydracrylsäure* spricht sich Wislicenus dahin aus, dafs es wegen der Einwerthigkeit des Natriums nicht wohl als analog dem von Heintz erhaltenen Calciumdoppelsalz der Hydracrysäure und Acrylsäure $C_3H_5O_3$-Ca-$C_3H_3O_2$ anzusehen, sondern von einer besonderen Säure abzuleiten ist. — In Betreff der sehr detaillirten theoretischen Erörterungen, durch welche Wislicenus die von Ihm für die Hydracrylsäure und die ihr verwandten Körper aufgestellten Formeln :

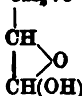
Hydracrylsäure



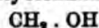


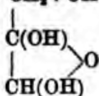
β-Jodpropionsäure



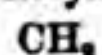


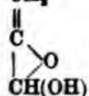
Glycerinsäure





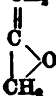
Acrylsäure





Acrolein

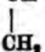




Allylalkohol







mit den Thatsachen in Einklang zu bringen sucht, müssen wir auf das Original verweisen.

In einer zweiten Abhandlung veröffentlicht Wislicenus (1) die Resultate Seiner Untersuchungen über die *Fleischmilchsäure.* Dieselben haben ergeben, dafs die Milchsäure des Fleisches ein Gemisch zweier verschiedener Säuren ist, von welchen die eine, die Hauptmenge bildende, für welche Wislicenus den Namen *Paramilchsäure* beibehält, die Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahls nach rechts dreht und gut krystalli-

(1) Ann. Chem. Pharm. 167, 302.

sirende Salze bildet, während die der zweiten, in weit geringerer und wechselnder Menge auftretenden Säure — wahrscheinlich ächter Aethylenmilchsäure — ein sehr geringes Krystallisationsvermögen besitzen. Die Trennung beider geschah durch Absättigen der aus Fleischextract dargestellten (1) Säure mit Zinkcarbonat und Ausfällen der eingeengten Lösung mit dem 4- bis 5fachen Volum Alkohol von 90 Proc. Das Paralactat fällt hierbei nach einiger Zeit als anfangs voluminöser, später dichterer Schlamm farbloser, äufserst kleiner Krystalle; dieselben werden mit Alkohol ausgewaschen und abgeprefst, dann noch mehrmals in Wasser gelöst und durch Alkohol gefällt, endlich aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Im Mittel wurden 2 Proc. des Fleischextrakts an reinem Zinksalz gewonnen. Die alkoholischen Mutterlaugen enthalten im Wesentlichen das Zinksalz der zweiten Fleischmilchsäure. Von den früher, insbesondere von Engelhardt (2) beschriebenen Eigenschaften des fleichmilchsauren Zinks bleibt für das *paramilchs. Zink* nur noch der Krystallwassergehalt gültig, welcher der Formel $C_6H_{10}ZnO_6 + 2H_2O$ entspricht und bei 100° leicht entweicht, und die Tendenz des Salzes, *einzelne* Krystallindividuen zu bilden gegenüber der Tendenz zur Verwachsung der einzelnen Individuen und zur Krustenbildung bei dem Salze der Gährungsmilchsäure (3). Dagegen sind alle früheren Löslichkeitsbestimmungen mit *übersättigten* Lösungen ausgeführt; es zeigte sich, dafs der

(1) Ein Theil Fleischextract wurde in 4 Th. lauwarmen Wassers gelöst und unter Umrühren 8 Th. Weingeist von 90 Proc. zugemischt. Die schwarzbraune zähe Fällung wurde in derselben Weise mit der Hälfte der Lösungsmittel behandelt. Der Destillationsrückstand der alkoholischen Auszüge wurde zur dünnen Syrupconsistenz verdampft und nochmals mit dem 4- bis 5fachen Volum Alkohol ausgefällt, die Lösung nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Schwefelsäure angesäuert und sechsmal mit Aether geschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde die Säure mit Bleicarbonat gesättigt und die filtrirte Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 518. — (3) Durch sehr langsames Verdunsten wurde das Paralactat in sehr vollkommen ausgebildeten, bis 0·4 mm langen Prismen von ausgezeichnetem Glanz erhalten. Bezüglich der auf andere Art resultirenden Formen des Zinksalzes mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

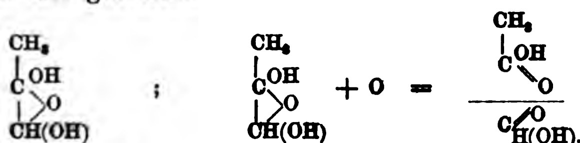
Gehalt einer in der Wärme dargestellten und über den beim Erkalten ausgeschiedenen Krystallen stehenden Lösung beständig abnimmt und erst nach etwa einem Monat einen constanten Werth erreicht, der einer Löslichkeit von 1 Theil des krystallisirten Salzes in etwa 17·5 Theilen Wasser von 14 bis 15° entspricht (ein Theil Gährungslactat erfordert 58 bis 63 Theile). In siedendem Alkohol löst es sich im Verhältniſs von etwa 1 : 1000, in kaltem noch viel weniger. Das *paramilchs. Calcium* wurde der Formel $(C_6H_{10}CaO_6)_2 + 9H_2O$ entsprechend gefunden. — Die Umwandlung der Fleischmilchsäure in das Anhydrid der Gährungsmilchsäure durch Erhitzen ist schon von Strecker (1) beobachtet worden. Bei längerem Erhitzen reiner Paramilchsäure in einer Retorte auf 135° destillirte neben Wasser etwas Paramilchsäure, der Rückstand enthielt das Anhydrid der Gährungsmilchsäure in um so reichlicherer Menge, je länger erhitzt worden war und bestand nach mehreren Tagen ausschlieſslich aus diesem. Beim Erhitzen im Luftstrom auf 150° ging Paramilchsäure zum allergröſsten Theile in gewöhnliches, bei 124·5° schmelzendes (2) *Lactid* über. Die optisch-active Milchsäure geht also bei 135 bis 150° allmählich vollkommen in die Aetheranhydride der optisch-inactiven Gährungsmilchsäure über. In Bezug auf die Anhydrisirung bei gewöhnlicher Temperatur verhält sich die Paramilchsäure genau wie die Gährungsmilchsäure (3). Das Gemisch der Aetheranhydride der rechtsdrehenden Paramilchsäure besitzt in eminentem Grade die Eigenschaft, die Polarisationsebene der Lichtstrahlen D nach *links* zu drehen. Ein 21 Monate über Schwefelsäure aufbewahrtes Präparat, welches, unter früher (3) mitgetheilten Voraussetzungen, aus 84·19 Proc. des Aethers $C_6H_{10}O_5$ und 16·04 Proc. Lactid bestand, zeigte in alkoholischer Lösung ein Drehungsvermögen von $(\alpha) = -85·80$ bis $-85·93°$. Mit Zinkcarbonat lange Zeit gekocht gab dasselbe in jedenfalls weit überwiegender Menge *Paralactat*. — Das

(1) Jahresber. f. 1858, 254. — (2) Denselben (berichtigten) Schmelzpunkt zeigte Lactid aus Gährungsmilchsäure. — (3) Jahresber. f. 1872, 501.

optische Drehungsvermögen der Paramilchsäure, welches an einer Probe, die bei ihrer Darstellung nie über Lufttemperatur erwärmt worden war und bei der Titrirung mit Natronlauge keine Nachsäuerung (1) erkennen liefs, zu $(\alpha) = 2 \cdot 78^0$ (Gehalt im cbcm 0·0738 g Säure) gefunden wurde, erwies sich inconstant, indem es nach jedem weiteren Wasserzusatz plötzlich stark sank und zwar um so beträchtlicher, je concentrirter die ursprüngliche Lösung war, d. h. je stärker die Verdünnung im Verhältnifs zu ihr ausfiel, bei längerem Stehen aber allmählich anstieg, ohne jedoch seinen früheren Werth wieder zu erreichen. Diese Erscheinung erklärt sich, wenn man berücksichtigt, dafs selbst noch viel Wasser enthaltende Milchsäure das stark linksdrehende Anhydrid enthält (eine Paramilchsäure mit wenigen Proc. des letzteren ist in Folge dessen schon linksdrehend), und annimmt, dafs sie aufserdem ein Hydrat $C_2H_4(OH) - C(OH)_3$ von geringerem Drehungsvermögen als das Monohydrat enthält. Wislicenus entwickelt unter diesen Voraussetzungen Formeln für das Drehungsvermögen verschiedener Gemische von Milchsäurehydraten und Anhydrid analog den bei der Gährungsmilchsäure für die Erklärung der Nachsäuerung aufgestellten. Von einer Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens irgend eines der hier in Frage kommenden Körper kann folglich nicht die Rede sein; ebenso wenig giebt es ein Paramilchsäurepräparat, welches ein chemisches Individuum wäre. Das Drehungsvermögen der paramilchsauren Salze ist, wie schon erwähnt (2), dem der freien Säure entgegengesetzt, und zwar ist es für das Zinksalz geringer in übersättigten Lösungen, als in normalen, in welchen $(\alpha) = -7 \cdot 6$ bis $-7 \cdot 7^0$ für das krystallisirte Salz zu setzen ist. Für das krystallisirte Calciumsalz ist $(\alpha) = -3 \cdot 87^0$. — Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 140 bis 150^0 verhält sich Paramilchsäure durchaus wie Gährungsmilchsäure : sie serfällt in Ameisensäure und Acetaldehyd. Durch Oxydation mit einem kleinen Ueber-

(1) Jahresber. f. 1872, 501. — (2) Jahresber. f. 1869, 534.

schufs von Kaliumdichromat und Schwefelsäure — auf ein Atom disponiblen Sauerstoff für je 1 Mol. Milchsäure berechnet — wurde Acetaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure und Kohlensäure, aber weder Oxalsäure, noch auch Malonsäure erhalten, welche letztere nach Dossios aus roher Fleichmilchsäure entsteht. — Was die *Constitution* der Paramilchsäure betrifft, so gestatten die mitgetheilten Thatsachen nicht mehr die Aufrechterhaltung der Ansicht von Heintz (1), nach welcher die Paramilchsäure eine Verbindung von Aethyliden- und Aethylenmilchsäure ist, weisen vielmehr auf eine der der Aethylidenmilchsäure ganz ähnliche Constitution hin. Sieht man von Polymerien ab, so bleibt für die Paramilchsäure nur die, ihr Verhalten bei der Oxydation sehr gut erklärende Formel :



Hiernach würde sie zur Aethylidenmilchsäure in derselben Beziehung stehen wie die Hydracrylsäure zur Aethylenmilchsäure. Da jedoch die Hydracrylsäure, deren Formel Ihm besser als die der Paramilchsäure begründet erscheint, keine Circularpolarisation besitzt, zieht Wislicenus es vor, der Paramilchsäure *dieselbe* Formel zuzuschreiben, wie der Gährungsmilchsäure und sie als ein Beispiel eigentlicher *physikalischer* oder, mit Rücksicht auf ihre Erklärung durch verschiedene räumliche Anordnung der Atome, besser *geometrischer Isomerie* zu betrachten, während Er die anderen Fälle eigentlicher Isomerie (nach Ausschlufs der Polymerie und Metamerie) als *Orts-Isomerieen* und *Kern-Isomerieen* in aus der Abhandlung zu ersehender Weise unterscheidet.

In einer ausführlicheren Mittheilung über die *Aethylenmilchsäure* erwähnt J. Wislicenus (2) zunächst einiger vergeblicher Versuche zur Auffindung neuer ergiebigerer Darstellungs-

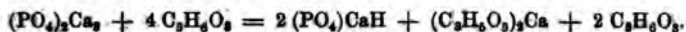
(1) Jahresber. f. 1871, 566. — (2) Ann. Chem. Pharm. 167, 346.

weisen der synthetischen Aethylenmilchsäure und beschreibt dann die Schwierigkeiten der Reinigung dieser sowie der Aethylenmilchsäure des Fleisches. Die gummiartig eintrocknenden Zink- und Calciumsalze schliefsen immer noch Krystalle von äthyliden- resp. paramilchsaurem Salz ein und enthalten aufserdem Kali, wenn die Säure durch Ansäuern des Kaliumsalzes und Ausschütteln mit Aether dargestellt war. Ueber die weiteren Eigenschaften der synthetischen Säure ist schon berichtet worden (1); die zweite Milchsäure des Fleisches betrachtet Wislicenus als mit jener identisch, weil sie mit Jodwasserstoff keine β-Jodpropionsäure liefert, weil ihr Natriumsalz nicht schmilzt, ihre Alkalisalze aus siedendem Alkohol, obwohl undeutlich, krystallisiren und ihr Zink- und Calciumsalz sowohl für sich, als in gemischter Lösung zu einem Gummi eintrocknen. Auch könne die Bildung von Malonsäure, welche Dossios bei der Oxydation roher Fleischmilchsäure beobachtete, nur durch einen Gehalt der letzteren an Aethylenmilchsäure erklärt werden. — Nach einer späteren Mittheilung (2) ist Wislicenus die fast völlige Reindarstellung der *äthylenmilchs. Salze* gelungen und zwar durch Extrahiren der schon möglichst von Aethyliden- beziehungsweise Paramilchsäure befreiten Salze mit unzureichenden Quantitäten fast absoluten Alkohols, oder durch fractionirtes Fällen ihrer alkoholischen Lösung mit Aether. Das Zinksalz sowohl der synthetischen als der verschiedenen Körperflüssigkeiten entstammenden Säure wurde so als spröder, durchsichtiger, an der Luft zerfliefsender Gummi erhalten. Die reine Aethylenmilchsäure lieferte mit Jodwasserstoff keine β-Jodpropionsäure, kein schwerlösliches Zinkcalciumsalz. Oxydationsversuche mit Chromsäure ergaben bis jetzt viel Kohlensäure und Oxalsäure, wenig *Malonsäure*, keine Ameisensäure. Sie ist bestimmt als eine eigene, die vierte, Milchsäure anzusehen.

Ueber die in der Pharmacie angewendeten *Lactophosphate* sind mehrere Notizen veröffentlicht. R. Rother (3) fand, dafs eine

(1) Jahresber. f. 1871, 563. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1395. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 570 aus dem „Chicago Pharmacist“.

mit dreibasischem phosphors. Kalk gesättigte Milchsäure auf 4 Mol. der letzteren 1 Mol. $(PO_4)_2Ca_3$ enthält. Beim Sieden oder auch bei längerem Stehen dieser Lösung bildet sich darin ein Niederschlag von $(PO_4)CaH$:



$$(PO_4)_2Ca_3 + 4\,C_3H_6O_3 = 2\,(PO_4)CaH + (C_3H_5O_3)_2Ca + 2\,C_3H_6O_3.$$

Man kann seine Entstehung verhindern durch Zusatz einer halb so grofsen Menge Milchsäure, als ursprünglich angewendet war. Er giebt dann noch eine Vorschrift zur Bereitung eines Syrups mit lactophosphors. Kalk. Der anzuwendende phosphors. Kalk mufs frisch gefällt und nicht mit heifsem Wasser ausgewaschen werden, weil er sonst krystallinisch und in Milchsäure unlöslich wird. E. Chiles (1) bespricht die Bereitung eines lactophosphors. Kalk enthaltenden Leberthrans. Ménières und Langellé (2) geben Vorschriften zur Präparation von Syrupen mit lactophosphors. Kalk.

Glinsky (3) hat *Jodmilchsäure* durch Erhitzen der Chlormilchsäure mit Jodkalium auf 50° dargestellt. Sie schmilzt bei 84 bis 85° und giebt ein in Tafeln krystallisirendes Zinksalz.

C. Böttinger (4) hat die Umwandlung, welche das Barytsalz der *Hydrovinsäure* — des Zwischenproducts bei der Ueberführung von Brenztraubensäure in Uvitinsäure — beim Kochen mit Barythydrat erleidet, nochmals untersucht, um Aufschlufs über die sich hierbei bildende syrupförmige Säure, die *Uvitonsäure* von Finckh (5), zu erhalten. Er konnte in dem erhaltenen Gemenge von uvitins. und sog. uvitons. Baryum aufser Uvitinsäure nur Oxalsäure und Essigsäure auffinden. — *Brenztraubensäure* wurde durch mehrtägiges Erhitzen mit Wasser auf 130° aufser geringer Kohlensäurebildung (wie sie auch bei jeder Destillation der Säure auftritt) nicht verändert. Denselben Bedingungen bei Gegenwart einer zur Neutralisation unzureichenden Menge Barythydrat ausgesetzt, lieferte sie unter

(1) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 785. — (2) Daselbst [3] **4**, 142 aus dem „Repertoire de Pharmacie“. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1257 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 787 u. 893. — (5) Jahresber. f. 1862, 303.

Entwickelung bedeutender Gasmengen (CO_2?) eine neue, die Röhren als Krystallmagma erfüllende, schwerlösliche Säure, welche bei 133° schmolz, beim Erhitzen auf Platinblech sich fast ohne Schwärzung verflüchtigte und nach der Analyse als eine *Hydrouvitinsäure* $C_9H_{10}O_4$ erscheint. Böttinger giebt für ihre Entstehung die Gleichung :



$$4\,(C_3H_4O_3) = C_9H_{10}O_4 + C_2H_2O_4 + CO_2 + 2\,H_2O.$$

Phosphorchlorid wirkt sehr heftig auf Brenztraubensäure (1), weshalb man kühlen mufs. Beim Erhitzen nach beendigter Reaction ging eine Flüssigkeit von den Eigenschaften des Acetylchlorids über. Bei einem andern Versuch wurde das Reactionsproduct durch allmählich zugetropften Alkohol zersetzt und nach Beendigung der unter massenhafter Entwicklung von Aethylchlorid und *Kohlensäure* verlaufenden Reaction aus dem Wasserbade destillirt. Das Destillat bestand gröfstentheils aus bei circa 70° siedendem Essigäther, aus dem Rückstand schied sich auf Zusatz von Wasser der *Dichlorpropionsäureäther* von Klimenko (2) ab. Böttinger bemerkt, dafs die von Klimenko beobachtete Bildung von Carbacetoxylsäure aus letzterem sich nach der Formel $\overbrace{CH_2\text{-}CH}^{O}\text{-}COOH$ für die Brenztraubensäure, welche Er auch aus anderen Gründen vorziehe, leichter erklären lasse, als nach der gebräuchlichen Formel $CH_3\text{-}CO\text{-}COOH$. Klimenko (3) bemerkt hierzu, dafs Er bei Fortsetzung Seiner Untersuchungen durch Einwirkung von Silberoxyd auf den Dichlorpropionsäureäther ein Salz mit 64·4 Proc. Silber erhalten habe (4).

Ph. Clermont (5) erhielt durch Erwärmen der nach Wislicenus (6) durch Einwirkung von Brom auf *Brenztraubensäure* dargestellten Dibrommilchsäure im Chlorstrome eine in

(1) Die angewandte Säure war rein (Siedep. 165°). — (2) Jahresber. f. 1872, 499. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1158. — (4) Also doch wohl essigsaures? (Carbacetoxyls. Silber erfordert 51·2 Proc.) Diese Reaction, sowie die von Böttinger selbst beobachteten Acetylderivate dürften gegen Seine Formel sprechen. *S.* — (5) Bull. soc. chim. [2] **19**, 103. — (6) Jahresber. f. 1868, 530.

Wasser lösliche, in ziemlich grofsen rhombischen Tafeln krystallisirende Säure vom Schmelzp. 93°, während sich gleichzeitig Salzsäure entwickelte. Die Analyse ergab die Formel der *Dibrombrenztraubensäure* $C_3H_2Br_2O_3$ von Wichelhaus (1), mit der sie auch in den Eigenschaften übereinstimmt. Clermont fand ferner in der Einwirkung von Salzsäure in verschlossenen Gefäfsen bei 100° ein neues Mittel zur Ueberführung von Brenztraubensäure in *Brenzweinsäure*. Die Reaction findet unter Bildung von Kohlensäure und geringer Mengen einer kohligen Substanz statt; die Brenzweinsäure wurde durch Schmelzpunkt (110 bis 112°) und Analyse der freien Säure und des Silbersalzes identificirt. — Bei Einwirkung von Bromwasser im zugeschmolzenen Rohr bei 100° auf Sulfobrenztraubensäure oder deren Baryumsalz beobachtete Clermont die Entstehung gebromter Producte.

J. Wislicenus (2) machte genauere Angaben über die Ueberführung von *Acrylsäure* in *Glycerinjodpropionsäure* und die entgegengesetzte Reaction. Zu dem ersteren Zwecke erhitzt man 1 g acrylsaures Natrium mit 6 cbcm destillirt gesättigter Jodwasserstoffsäure 3 Stunden lang auf 130°. Durch Ausschütteln des Röhreninhalts mit Aether erhält man die Glycerinjodpropionsäure, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bei 83 bis 84° schmilzt. Zur Ausführung der umgekehrten Reaction genügt es, statt nach Beilstein (3) das Bleisalz der Glycerinjodpropionsäure zu destilliren, die freie Säure mit der berechneten Menge Bleioxyd innig zu mischen und mit etwas Bleioxyd überschichtet direct langsam abzudestilliren. Das Destillat wird nochmals über Bleioxyd rectificirt. Die Ausbeute entspricht annähernd der Gleichung:



$$2\,C_3H_5JO_2 + PbO = 2\,C_3H_4O_2 + PbJ_2 + H_2O.$$

E. Linnemann (4) fand, dafs *Acrylsäure* aus Acroleïn (5) durch 15stündiges Erwärmen im Wasserbade mit Zink und ver-

(1) Jahresber. f. 1868, 531. — (2) Ann. Chem. Pharm. 166, 1. — (3) Jahresber. f. 1862, 245. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1520; J. pr. Chem. [2] 8, 337; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 68, 211. — (5) Dieselbe

dünnter Schwefelsäure vollkommen in *Propionsäure* übergeht, welche mit der bis jetzt bekannten normalen Propionsäure in jeder Beziehung identisch ist. Das *Natronsalz* zeigte alle Eigenschaften des aus anderweitiger Propionsäure dargestellten; 1 Th. löste sich in 30 Th. kochenden absoluten Alkohols und beim Erkalten fielen 28 Proc. des gelösten Salzes in Form eines sandigen Pulvers aus (reines propions. Natron erforderte 34 Th. kochenden absoluten Alkohols zur Lösung, beim Erkalten fielen circa 28 Proc. aus). Das *basische Bleisalz* stimmte mit dem früher (1) beschriebenen vollkommen überein, ebenso das *Silbersalz,* welches sich bei 24° in 118 Th. Wasser löste. — Oxydationsversuche ergaben folgendes Resultat: Acrylsäure wird nur schwierig von Chromsäure oxydirt, es entsteht dabei *keine Essigsäure.* Von Silberoxyd wird Acrylsäure auch bei längerem Kochen nicht oder kaum merklich oxydirt, jedenfalls entsteht *keine Essigsäure.* Durch erwärmte concentrirte Salpetersäure wird sie leicht oxydirt, aber auch hierbei entsteht, im Gegensatz zu der Angabe Redtenbacher's (2), keine Essigsäure. Beim Digeriren der Acrylsäure mit Kalilauge oder beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich weder Ameisensäure noch Essigsäure. Obgleich dieses Verhalten für die Tollens'sche Formel CH_2=CH-CO_2H der Acrylsäure spricht, so hält Linnemann sie, ebenso wie die des Allylalkohols und des Acroleïns, noch nicht für endgültig festgestellt, weil diese Körper nicht alle Beziehungen

wurde — ebenso zu den folgenden Versuchen — in Form des Natronsalzes angewendet, welches durch Ausziehen mit absolutem Alkohol von einer darin leicht löslichen Beimischung gereinigt war. Es krystallisirt in mikroskopischen „linsenförmigen Nadeln" (?), zerfliefst, wie auch Wislicenus (in der S. 553 citirten Abhandlung) angiebt, nur an feuchter Luft, ist in absolutem Alkohol fast unlöslich, in 80procentigem siedendem Weingeist nicht mehr als in kaltem. Oberhalb 250° zersetzt es sich, mit Jodwasserstoff giebt es β-Jodpropionsäure. Linnemann läfst es dahin gestellt, ob die Säure dieses Salzes mit der von Ihm (Jahresber. f. 1872, 506) beschriebenen, bei + 7° schmelzenden Acrylsäure identisch ist. — (1) Jahresber. f. 1871, 556. — (2) Ann. Chem. Pharm. **47**, 84.

zu einander zeigen, in welchen ein normaler Alkohol zu seinen Oxydationsproducten steht.

Nach Elketoff (1) geht das *äthoxals. Kalium* beim Erhitzen auf 210 bis 215° unter Abspaltung von Kohlenoxyd in *äthylkohlens. Kalium* über.

G. B. Grillone (2) konnte bei einer auf Lieben's Veranlassung ausgeführten genaueren Untersuchung der rohen *Gährungsbuttersäure* (3) keine *Propionsäure* und keine *Valeriansäure* darin auffinden, sondern neben Buttersäure nur *Essigsäure* und *Capronsäure*, welche nach Zusammensetzung und Löslichkeit ihres Kalk- und Barytsalzes mit der normalen Capronsäure von Lieben und Rossi (4) identisch zu sein schien. Lieben (5) bemerkt hierzu, dafs Er nach diesem inzwischen auch von Linnemann (6) bestätigten Befunde die von Ihm und Rossi (7) bei der Destillation von nicht ganz reinem butters. mit ameisens. Kalk beobachteten Propylaldehyd für ein Gemenge von Acetaldehyd mit Butyraldehyd halten müsse.

C. Hell (8) hat *Jodbuttersäureäther* durch mehrstündiges Kochen einer alkoholischen Lösung von Brombuttersäureäther mit fein gepulvertem Jodkalium dargestellt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols trennt man den Aether durch Wasser von dem ausgeschiedenen Bromkalium, trocknet und rectificirt ihn. Der Jodbuttersäureäther bildet eine schwere, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 190 bis 192° unter geringer Jodausscheidung siedet; frisch destillirt ist er daher braun gefärbt, kann aber durch Quecksilber entfärbt werden.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1259 (Corresp.). — (2) Ann. Chem. Pharm. 165, 127; Gazz. chim. ital. 1873, 388. — (3) Zur Darstellung derselben wurden 5 kg Reis mit 60 l Wasser mehrere Stunden gekocht, nach 24 Stunden 60 g Malz, in 2 l Milch zerrührt, 1 kg fein zerschnittenes Fleisch und 2 kg Kreide zugesetzt und das Ganze in einem hölzernen Bottich mit lose aufgelegtem Deckel bei Sommertemperatur (25 bis 30°) unter zeitweisem Umrühren im Freien der Gährung überlassen. Nach einigen Wochen wurde auf 80° erhitzt, filtrirt und das Filtrat mit kohlens. Natron zersetzt. — (4) Dieser Bericht S. 587. — (5) In einer Anmerk. — (6) Jahresber. f. 1871, 571. — (7) Jahresber. f. 1871, 411. — (8) In der S. 576 citirten Abhandlung.

J. Gottlieb (1) machte eine vorläufige Mittheilung über die auch schon von Carius (2) erwähnte ölartige Substanz, welche Er (3) bei der Darstellung von Monochlorcitramalsäure durch Behandeln von citracons. Natrium mit Chlor beobachtete. Sie besteht hauptsächlich aus einer sehr chlorreichen ölartigen indifferenten Substanz und aus *Trichlorbuttersäure*. Letztere ist krystallisirbar, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt und liefert ein schön krystallisirendes Blei- und Ammoniumsalz. Mit überschüssiger Base und Wasser anhaltend auf 100° erwärmt zerfällt sie in Salzsäure und *Dichlorcrotonsäure*, analog der „zweifach gebromten Monobromcrotonsäure" von Cahours:



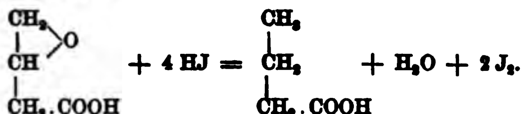
$$C_4H_4Cl_3O_2K + KOH = KCl + C_4H_3Cl_2O_2K + H_2O.$$

Die so entstehende Dichlorcrotonsäure ist flüchtig, krystallisirt beim Sublimiren und aus heifser wässeriger Lösung in schönen langen Nadeln und schmilzt in gelinder Wärme. Durch Zink und Schwefelsäure wird sie in *Monochlorcrotonsäure* umgewandelt. In welcher Beziehung diese Säuren zu der Tri- und Monochlorcrotonsäure aus Crotonchloral (4) stehen, ist noch zu untersuchen.

W. Hartenstein (5) unterwarf die von Pazschke (6) aus dem Epicyanhydrin erhaltene Säure $C_3H_5O . CO_2H$, welche Er *Epihydrincarbonsäure* nennt, einer genaueren Untersuchung. Er macht zunächst darauf aufmerksam, dafs nur bei Einwirkung von *alkalifreiem* Cyankalium auf Epichlorhydrin in den von Pazschke angegebenen Verhältnissen sich das Epicyanhydrin in reichlicher Menge bildet. Aus diesem erhält man die Epihydrincarbonsäure am leichtesten und in fast theoretischer Menge, indem man es mit roher rauchender Salzsäure kocht. Beim Erkalten scheidet sich die Epihydrincarbonsäure in langen concentrisch gruppirten Nadeln aus und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, in dem sie leicht löslich

(1) J. pr. Chem. [2] **8**, 87; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **68**, 174. — (2) Jahresber. f. 1868, 385. — (3) Jahresber. f. 1871, 591. — (4) Jahresber. f. 1870, 664; f. 1872, 511. — (5) J. pr. Chem. [2] **7**, 295. — (6) Jahresber. f. 1870, 481.

ist, rein erhalten. Schmelzp. 225°. Sie besitzt nicht mehr die Eigenschaft des Epichlorhydrins, sich mit Salzsäure, Acetylchlorid oder saurem schwefligs. Natron zu verbinden. Zinn und Salzsäure sowie Natriumamalgam greifen sie nicht an, aber durch 6 bis 7stündiges Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 160° wird sie in *normale Buttersäure* übergeführt :



$$\begin{matrix} CH_2 \searrow O \\ | \quad \nearrow \\ CH \\ | \\ CH_2.COOH \end{matrix} + 4\,HJ = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2.COOH \end{matrix} + H_2O + 2\,J_2.$$

Versuche, noch sicherere Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Function des nicht zur Carboxylgruppe gehörenden Sauerstoffatoms in der Epicyanhydrinsäure durch Behandlung derselben mit Phosphorchlorid oder durch Destillation mit überschüssigem Kalkhydrat zu gewinnen, führten bis jetzt zu keinem entscheidenden Resultat.

E. Jungfleisch (1) fand es sehr fördernd, bei der Darstellung *synthetischer Bernsteinsäure* nach Simpson (2) das Aethylencyanid, statt es mit Kali zu zersetzen, was bei gröfseren Quantitäten wochenlanges Kochen erfordert, in dem 5 bis 6fachen Volum warmen Wassers zu lösen und durch allmählich hinzugesetzte, mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnte Salpetersäure in Bernsteinsäure überzuführen :



$$C_2H_4(CN)_2 + 2\,NO_3H + 4\,H_2O = C_2H_4(CO_2H)_2 + 2\,NH_4, NO_3.$$

Die Anwendung der Salpetersäure hat noch den Vortheil, dafs die färbenden Verunreinigungen zerstört werden.

E. Bourgoin (3) hat, in der Absicht, Tribrombernsteinsäure darzustellen, Brom bei Gegenwart von Wasser auf *Dibrombernsteinsäure* (4) einwirken lassen. Beim Erhitzen mit einem Mol. Brom (19·9 g Dibrombernsteinsäure, 3·86 cbcm Brom,

(1) Bull. soc. chim. [2] **19**, 197. — (2) Jahresber. f. 1860, 482. — (3) Bull. soc. chim. [2] **19**, 148; Ann. chim. phys. [4] **29**, 375; Compt. rend. **76**, 374. — (4) Zur Darstellung derselben erhitzt man zweckmäfsig 10·91 g *reine* Bernsteinsäure, 10 cbcm Brom und 10 g Wasser auf jede Röhre etwa eine Stunde auf 165 bis 170°.

5 cbcm Wasser) auf 200° blieb dieselbe theils unverändert, theils zerfiel sie unter Bromwasserstoffbildung in Kohlensäure, Kohlenoxyd und eine ölige Substanz. Durch Erhitzen mit zwei Mol. (1) Brom auf 190° wurden aufser Kohlensäure zwei Flüssigkeiten erhalten, eine obere, wässerige, sehr saure, welche eine vierfach-gebromte Säure zu enthalten scheint, und eine untere, sehr dichte und in Wasser unlösliche, die bei etwa 206° siedete. Das bei dieser Temperatur erhaltete Destillat besafs einen starken angenehm aromatischen Geruch und einen warmen süfsen Geschmack, ähnlich dem des Chloroforms. Die Analyse führte auf ein *Tetrabromäthan* $C_2H_2Br_4$, welches aus einer Tetrabrombernsteinsäure nach der Gleichung entstanden sein könnte :



$$C_4H_2Br_4O_4 = C_2H_2Br_4 + 2CO_2.$$

E. Thorey (2) veröffentlichte im Anschlufs an eine frühere (3) Publikation weitere Untersuchungen über Darstellung und Zusammensetzung des Extr. ferri pom. und der Solutio extr. fer. pom. Die Abhandlung gestattet keinen Auszug. In einem Nachtrag (4) bespricht Er die zur Bereitung der genannten Präparate an Stelle des Aepfelsaftes vorgeschlagenen Surrogate, deren Unbrauchbarkeit nachgewiesen wird, und die zur Bestimmung des Eisens in denselben dienenden analytischen Methoden.

E. Jungfleisch (5) fand bei der Fortsetzung Seiner (6) Untersuchungen über die Umwandlung der *Rechtsweinsäure in Traubensäure und inactive Weinsäure* die bezüglich des Verlaufs dieser Reaction gezogenen Schlüsse durch das Verhalten der reinen Traubensäure und inactiven Weinsäure bei höherer Temperatur (175°) bestätigt. Beide gingen nämlich, für sich allein erhitzt, in ein Gemisch beider Säuren über, das jedoch

(1) Bourgoin sagt *4 Mol.*, meint aber jedenfalls *4 Atome*, da das vorgeschriebene Verhältnifs (6·4 g Dibrombernsteinsäure, 2·5 cbcm Brom und 10 g Wasser) 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Dibrombernsteinsäure entspricht. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 1873, 193. — (3) Daselbst 1872, Nr. 23. — (4) Daselbst 1873, 225. — (5) Bull. soc. chim. [2] 19, 99. — (6) Jahresber. f. 1872, 515.

niemals Rechtsweinsäure enthielt. Jungfleisch (1) untersuchte ferner zur Lösung der Frage, ob sich auch auf rein synthetischem Wege mit Drehungsvermögen begabte Körper darstellen lassen, die aus synthetischer Bernsteinsäure nach den Methoden von Perkin und Duppa (2) und von Kekulé (3) dargestellte Weinsäure. Zu ihrer Darstellung fand Er es am zweckmäfsigsten, Dibrombernsteinsäure genau mit Soda zu neutralisiren, dann überschüssiges Silbernitrat hinzuzufügen, das Ganze bis zur vollständigen Verwandlung des Niederschlags in Bromsilber, womit zugleich die Gasentwicklung beendet ist, zu kochen und nach Entfernung des gelösten Silbers durch Salzsäure des Filtrat durch hinreichenden Zusatz von Ammoniak, Essigsäure und Chlorcalcium auszufällen. Aus 247 g Bernsteinsäure wurden so 62 g weins. Kalk erhalten. Die aus letzterem abgeschiedene Säure verhielt sich vollkommen wie das durch Erhitzen von Rechtsweinsäure mit Wasser dargestellte Gemisch von Traubensäure und inactiver Weinsäure. Das Natriumammoniumsalz der so erhaltenen Traubensäure konnte durch Krystallisation in rechts- und linksweinsaures Salz zerlegt werden. Die obige Frage ist somit im bejahenden Sinne entschieden.

C. Méhu (4) machte Mittheilung über die Darstellung von *weins. Eisenoxydul*. Die früheren Vorschriften gaben kein befriedigendes Resultat. Ein vollkommen haltbares Präparat von der Formel $C_4H_4FeO_6$ erzielte Er durch anhaltendes Kochen gleicher Gewichtstheile Weinsäure, Wasser und Eisendraht und vollkommenes Auswaschen des hierbei abgeschiedenen sandigen Pulvers mit kochendem Wasser. Es ist ein weifses, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver, kaum löslich in Wasser, selbst kochendem, mit Salmiak gesättigtem, oder mit Weinsäure, Citronensäure, Essigsäure stark angesäuertem, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. Die Lösungen drehen die Polari-

(1) Bull. soc. chim. [2] **19**, 194; Chem. News **27**, 184; Compt. rend. **76**, 286; Pharm. J. Trans. [3] **3**, 708. — (2) Jahresber. f. 1860, 355. — (3) Daselbst 357. — (4) N. Jahrb. Pharm. **40**, 257.

sationsebene nach rechts. Dieses Salz eignet sich auch besonders zur Darstellung des *weins. Eisenoxydammoniaks*. Es löst sich in Ammoniak unter Wärmeentwicklung zu einer dicklichen grünen Lösung, die unter Sauerstoffaufnahme immer dunkler und dickflüssiger, zuletzt wieder dünnflüssig und gelbroth wird und, in dünnen Schichten der Luft ausgesetzt, zu granatrothen, durchsichtigen, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether unlöslichen Blättern eintrocknet. Diese entsprechen bei 100° der Formel $C_8H_{18}Fe_2N_2O_{15}$ (1) und halten über Schwefelsäure noch $3H_2O$. Ihre Lösung reagirt erst bei Zusatz von Mineralsäuren auf Blutlaugensalz und Rhodankalium. — Das auf analoge Art wie das weinsaure dargestellte *citronens. Eisenoxydul* $C_6H_6FeO_7 + H_2O$ (2) gleicht diesem äufserlich, ist aber weit weniger beständig, indem es sich an der Luft merklich oxydirt. Es löst sich leicht und mit starker Erwärmung in Ammoniak; die Lösung, der Luft ausgesetzt, oxydirt sich und trocknet zu schönen Lamellen von *citronens. Eisenoxydammoniak* ein. Dieses Salz ist hygroskopisch, bei 100° hat es die Formel $C_{12}H_{22}N_2Fe_2O_{17}$ (3) (entsprechend 27·7 Proc. Eisenoxyd). Es löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol; aus wässeriger Lösung ist es nicht krystallisirbar.

A. Wolkow (4) hat auf Butlerow's (5) *Isocrotyläther* einprocentige Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 150 bis 160° einwirken lassen und in dem Reactionsproduct mehr Aceton nachgewiesen, als der Isocrotylgruppe entspricht.

A. Claus (6) theilte die mit Kölver ausgeführte Untersuchung über die Einwirkung von Cyankalium auf Dichlorglycid (7) ausführlicher mit. Sie fanden, dafs schon beim Kochen des letzteren mit Cyankaliumlösung *Tricarballylsäure* gebildet wird und erklären diefs dadurch, dafs zuerst ein Cyanchlorglycid gebildet wird, welches in der schwach alkalisch

(1) = $C_8H_7(NH_4)_2(\overset{VI}{Fe_2}(OH)_2)O_{12}$. — (2) Vgl. Kämmerer, dieser Bericht S. 592. — (3) = $C_{12}H_{11}(NH_4)_2(\overset{VI}{Fe_2}(OH)_2)O_{14}$. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 196 (Corresp.). — (5) Jahresber. f. 1870, 489. — (6) Ann. Chem. Pharm. 170, 126. — (7) Jahresber. f. 1872, 328.

wirkenden Cyankaliumlösung unter Ammoniakentwicklung in *Chlorcrotonsäure* übergeht; letztere zersetzt weiter Cyankalium unter Bildung von Cyanwasserstoff, welcher sich addirt, während zugleich das zweite Chloratom sich gegen Cyan umtauscht und beide eingeführten Cyangruppen in Carboxyl übergehen. — *Oxycrotons. Baryum* hinterbleibt beim Eindampfen als Syrup, nach dem Trocknen bei 100° von der Formel $(C_4H_5O_3)_2Ba$. *Oxycrotons. Silber* $C_4H_5O_3Ag$ ist ein käsiger Niederschlag. — *Tricarballyls. Silber* $C_6H_5Ag_3O_6$ ist ein anfangs flockiger, später körniger, ziemlich beständiger Niederschlag. *Tricarballyls. Kalium* $C_6H_6K_2O_6$ (bei 100°) ist sehr hygroskopisch, der Wassergehalt daher nicht genau bestimmbar. *Saures tricarballyls. Kalium* $C_6H_7KO_6$ ist ein schön krystallisirendes wasserfreies Salz. *Tricarballyls. Baryum* $C_6H_6BaO_6$ ist unkrystallisirbar und fällt aus der wässerigen Lösung durch Alkohol als flockiger Niederschlag.

E. Bourgoin (1) erhielt durch vorsichtige trockene Destillation von *bernsteins. Silber*, welches mit dem dreifachen Gewicht Sand vermischt war, *Maleïnsäure*, theils als sehr concentrirte, sich in der Vorlage ansammelnde wässerige Lösung, theils in Krystallen vom Schmelzpunkt 130°, welche den Hals der Retorte bekleideten. Ein zweites Sublimat bestand aus Bernsteinsäure. Die Maleïnsäure verdankt ihre Entstehung dem Vorgange :



$$C_4H_4Ag_2O_4 = C_4H_4O_4 + Ag_2.$$

E. Bourgoin (2) erhielt durch Schütteln einer kalten Lösung von monobrommaleïns. Kali (3) mit frisch gefälltem Silberoxyd *oxymaleïns*. Kali nach der Gleichung :



$$C_4HBrK_2O_4 + AgOH = C_4H_2K_2O_5 + AgBr.$$

Weit weniger zweckmäfsig erwies es sich, zur Darstellung der neuen Säure eine Lösung von brommaleïns. Silber zum Kochen zu erhitzen, wobei ein Theil des Silbers als Metall ausgeschieden wurde; beim Erhitzen von brommaleïns. Kali mit einem Aequi-

(1) Bull. soc. chim. [2] 20, 70; Compt. rend. 77, 52. — (2) Bull. soc. chim. [2] 19, 482; Compt. rend. 76, 1265. — (3) Jahresber. f. 1861, 363.

valent Kalihydrat und Wasser auf 100° wurde nur Kohlensäure und Essigsäure erhalten. Die *Oxymaleïnsäure* $C_4H_4O_5$, aus ihrem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, krystallisirt aus Wasser in langen feinen Nadeln und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie ist eine zweibasische Säure und giebt mit Alkalien und Baryt lösliche Salze. Das *Silbersalz* $C_4H_2Ag_2O_5$ ist unlöslich in Wasser, löslich in Säuren und in Ammoniak; es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und detonirt beim Erhitzen. Das *Bleisalz* ist in Wasser, selbst in kochendem, in Alkalien und Ammoniak unlöslich, löslich in Salpetersäure. — Die *Isodibrombernsteinsäure* (1) ist weniger beständig als ihr Isomeres; bei längerem Kochen geht ihre wässerige Lösung unter Verlust von Bromwasserstoff in eine Säure $C_4H_4O_5$ über.

O. Ficinus (2) theilte mit, dafs man verdünnte *Valeriansäure* nach dem Verfahren der Essigfabrikation darstellen könne, indem man den Essigbildner mit geschnittener Baldrianwurzel füllt und verdünntes Fuselöl wiederholt hindurchfliefsen läfst. Haupterfordernifs ist eine Temperatur von 30 bis 40°. Er bezeichnet indefs diefs Verfahren als nur in wissenschaftlicher Hinsicht interessant, praktisch verwerthbar ist es nicht.

C. Schacht (3) widerruft in Folge der Untersuchung mehrerer käuflicher Sorten von *valerians. Wismuth* die von Ihm früher diesem (nach Duflos' Vorschrift bereitetem) Präparat beigelegte Formel $C_5H_{12}Bi_2O_6$ (= $C_5H_9O_2 . Bi_2(OH)_3O$) und bestätigt die von Duflos gegebene Formel $C_{20}H_{44}Bi_6O_{19}$ (= $(C_5H_9O_2)_4 . Bi_6(OH)_8O_3$).

Nach A. Lieben und A. Rossi (4) siedet der *Aethyläther der normalen Valeriansäure* (5) unter dem auf 0° reducirten Druck von 736·5 mm bei 144·6°, wobei die berücksichtigte Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 1·9° betrug. Sein spec. Gewicht ist mit Beziehung auf Wasser von gleichen Temperaturen bei 0° 0·894, bei 20° 0·8765, bei 40° 0·8616.

(1) Jahresber. f. 1862, 308. — (2) Arch. Pharm. [3] **3**, 219. — (3) Arch. Pharm. [3] **2**, 97. — (4) Ann. Chem. Pharm. **165**, 117. — (5) Jahresber. f. 1871, 588.

A. Butlerow (1) ist es gelungen, Seine Methode zur Darstellung der *Trimethylessigsäure* (2) wesentlich zu verbessern. Man verfährt am besten folgendermafsen : 100 g tertiäres Butyljodür (3) werden in einem Gefäfs, das beständig mit Wasser von höchstens + 5° umgeben ist, mit 110 g gepulvertem und getrocknetem Cyanquecksilber-Cyankalium und 75 g trockenem Talkpulver (dieses dient nur zur Verdickung der Masse) gemischt. Die Reaction tritt von selbst ein und dauert unter diesen Umständen 2 bis 3 Tage, während sie bei Vernachlässigung der Kühlung rasch, selbst stürmisch, verläuft und dann zu weit geringerer Ausbeute führt. Nach beendigter Reaction setzt man Wasser zu und destillirt aus dem Paraffinbade, so lange noch Oel übergeht. Im Rückstande bleiben Cyankalium-Quecksilberjodür und harzige Producte. Das Oel wird mit einem gleichen Vol. rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt, indem man zeitweise umschüttelt. Zuletzt enthält das Rohr eine Krystallmasse von Salmiak und salzs. Butylamin, getränkt mit einer wässerigen Lösung dieser Salze und einem Oel. Beim Oeffnen entweicht etwas Gas. Auf Zusatz von Wasser lösen sich die Salze; man trennt das Oel und behandelt es mit Alkalilauge, wobei es sich nicht vollständig löst. Nachdem das Ungelöste (Kohlenwasserstoffe) abgehoben, wird die Lösung zur Trockne verdampft, mit Alkohol aufgenommen, die alkoholische Lösung wiederum zur Trockne gebracht, das trockene Salz in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2 Wasser) zersetzt. Die Trimethylessigsäure

(1) Ann. Chem. Pharm. 170, 151; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 564. — (2) Jahresber. f. 1872, 518. — (3) Durch die Beobachtungen von Linnemann (Jahresber. f. 1872, 343) über die Darstellung von Trimethylcarbinol aus Isobutylderivaten veranlafst, versuchte Butlerow auch die Darstellung von Trimethylessigsäure aus Isobutyljodür. Dasselbe wirkt auf Cyanquecksilber erst bei 130 bis 150° ein. Es bildeten sich Gase, viel röthlichbraune harzige Stoffe und ein flüchtiges Product, welches bei Behandlung mit Alkali nur wenig Säure, und zwar ein Gemisch von Trimethylessigsäure und (wahrscheinlich) gewöhnlicher Valeriansäure gab.

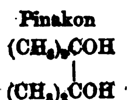
scheidet sich an der Oberfläche ab; man trocknet sie zuerst mit wasserfreiem Glaubersalz, dann mit Phosphorsäureanhydrid. Nach mehrmaliger Destillation erhält man sie farblos, ziemlich rein und sofort erstarrend. 100 g tertiäres Butyljodür liefern so etwa 14 g reine Säure. Dieselbe siedet (Quecksilberfaden ganz im Dampf) 2 bis 3° höher, als früher angegeben. Sie löst sich bei 20° in 40 Th. Wasser. Das *Zinksalz* ist ein weifses, krystallinisches, fettig anzufühlendes Pulver, das *Kupfersalz* ein lebhaft grünlichblauer pulveriger Niederschlag; beide sind wenig löslich. Das *Natriumsalz* krystallisirt in flachen Prismen und ist in Alkohol leicht löslich. — Unterwirft man das vorhin erwähnte Oel, welches bei der Behandlung mit Salzsäure Trimethylessigsäure giebt, nach dem Trocknen über Chlorcalcium der wiederholten fractionirten Destillation, so zerlegt es sich in einen bei 105 bis 106° und einen gegen 165° siedenden Bestandtheil, während die Zwischenproducte Mischungen beider sind. Der erstere, welcher beim Abkühlen krystallinisch erstarrt und bei 15 bis 16° wieder schmilzt, ist das *tertiäre Butylcyanür* oder *Trimethylacetonitril*. Dasselbe besitzt einen eigenthümlichen, durchdringenden Geruch, ist mit lebhafter, stark rufsender Flamme brennbar und geht beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° vollständig in Trimethylessigsäure über. Mit Kali giebt es *fast kein* Butylamin. Der bei 165° siedende Körper ist wahrscheinlich das *Formamid des tertiären Butyls*. Denn er liefert beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung viel Butylamin (mit tertiärem Butyl), aber keine Trimethylessigsäure, beim Erhitzen mit Salzsäure dagegen Trimethylessigsäure, Salmiak und salzs. Butylamin. Durch Erhitzen mit Phorphorsäureanhydrid scheint er wenigstens zum Theil in das beschriebene Nitril überzugehen. Er verhält sich somit wie nach Hofmann die Formamide der aromatischen Reihe. — Bezüglich der auf die wahrscheinliche Identität der Trimethylessigsäure mit der *Pivalinsäure* von Friedel und Silva gestützten Betrachtungen Butlerow's über die Constitution des *Pinakolins* vgl. S. 482 und den folgenden Artikel.

C. Friedel und R. D. Silva (1) haben durch Oxydation des Pinakolins mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure eine mit der Valeriansäure isomere Säure erhalten, welche Sie *Pivalinsäure* nennen. Aus dem Natronsalz durch Schwefelsäure abgeschieden siedet dieselbe nach der Reinigung durch Chlorcalcium und fractionirte Destillation bei 163°. Ihr früher bei 27° gefundener Schmelzpunkt konnte durch wiederholte partielle Schmelzung auf 30° gebracht werden, während die Trimethylessigsäure von Butlerow, welche Dieser für identisch mit Ihrer Säure hält, bei 34 bis 35° schmilzt. Durch Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid wurde der Schmelzpunkt eher erniedrigt als erhöht. Doch ist es möglich, dafs die Säure Spuren von Essigsäure enthält, da ihre niedrigsten Fractionen ein Silbersalz mit etwas zu hohem Silbergehalt gaben. Die Säure erstarrt stets krystallinisch, niemals glasig; die krystallinische Masse wird allmählich körnig, bisweilen erkennt man auch octaëdrische Formen. Die Krystalle gehören dem regulären System an, da sie nicht auf das polarisirte Licht einwirken. Sie löst sich in 46 Th. Wasser von 20°. Aus ihren Salzen wird sie schon durch Essigsäure ausgetrieben. Das *Kalisalz* ist zerfliefslich. Das *Natronsalz* $C_5H_9O_2Na + 2H_2O$ verliert sein Krystallwasser an trockener Luft. Nach dem Schmelzen bildet es wie das Kalisalz eine den Acetaten ähnliche blätterige Masse. Das *Barytsalz* $(C_5H_9O_2)_2Ba + 5H_2O$ bildet seidenartige sehr lösliche Nadeln, ebenso das *Kalksalz* $(C_5H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$. Das *Silbersalz* erhält man in kleinen Blättchen durch Fällung eines Pivalates mit Silbernitrat. Das *Kupfersalz* ist besonders charakteristisch. Durch Fällung eines löslichen Pivalates mit Kupfersulfat erhält man es als schweren krystallinischen grünen Niederschlag, der mehr als 500 Th. Wasser zur Lösung erfordert. Beim Eindampfen dieser Lösung entsteht ein basisches Salz in blauen Schüppchen; eine ähnliche Zersetzung erleidet

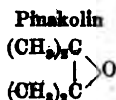
(1) Compt. rend. 77, 48; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 146 u. 826 (Corresp.).

das neutrale Salz bei fortgesetztem Auswaschen. Am reinsten und der Formel $(C_5H_9O_2)_2Cu + H_2O$ entsprechend erhält man es mittelst freier Pivalinsäure. Es verliert sein Wasser schon im leeren Raume. Von beigemischtem basischem Salz kann man es durch Lösen in Alkohol (95 Proc.) befreien, in dem es, wie auch in Aether sehr löslich ist. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in dunkel bläulichgrünen Prismen, wahrscheinlich $(C_5H_9O_2)_2Cu + H_2O + {}^1/_2 C_2H_6O$. Bei vorsichtigem Erhitzen zeigt das Kupfersalz eine sehr eigenthümliche Sublimationserscheinung. Der *Aethyläther* $C_5H_9O_2 . C_2H_5$, aus dem Natronsalz durch Aethyljodid bei 140° erhalten, ist eine sehr angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 118·5° und dem spec. Gew. 0·8773 bei 0°, 0·8535 bei 25°. Durch Destillation des Kalksalzes mit ameisens. Kalk erhält man eine kleine Menge einer aldehydartig riechenden, gegen 90° siedenden Flüssigkeit, welche durch Oxydation wieder Pivalinsäure liefert. Friedel und Silva geben folgende Formeln :

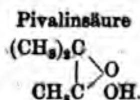
Pinakon



Pinakolin



Pivalinsäure



Sollte sich die Trimethylessigsäure als identisch mit der Pivalinsäure erweisen, so sei es deshalb noch nicht nöthig, die Formel des Pinakolins abzuändern, sondern man könne bei dessen Oxydation eine Umlagerung annehmen.

C. Hell (1) hat zur experimentellen Prüfung der von Ihm und Erlenmeyer in Ihrer Abhandlung über Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs (2) geäufserten Vermuthung, die active Valeriansäure sei *Methyläthylessigsäure*, die Synthese der letzteren von der Monobrombuttersäure ausgehend versucht. Die *Monobrombuttersäure* wurde durch Erhitzen reiner, bei 161 bis 164° siedender Gährungsbuttersäure mit einem Mol. Brom auf 130 bis 140° dargestellt (3) und in den *Aethyläther* übergeführt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 28. — (2) Jahresber. f. 1871, 580. — (3) Die Angabe von Naumann (Jahresber. f. 1861, 456), dafs die Substitution

Der letztere, welcher, abweichend von den Angaben von Gorup-Besanez und Klincksieck (1), Schneider (2) und Cahours (3), bei 171 bis 172° (uncorrigirt) unter einem Druck von 748 mm siedete, wurde mit einem Mol. Methyljodid und fein vertheiltem Silber im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt. Das Hauptproduct bestand (neben einem brennbaren Gase, wohl Dimethyl) aus einer erst bei 230 bis 240° siedenden Flüssigkeit; eine Substanz von den Eigenschaften des Valeriansäureäthers konnte nicht beobachtet werden. Dasselbe Resultat wurde mit Jodbuttersäureäther (4) erhalten, nur dafs hierbei das Methyljodid, da nur im Wasserbade erhitzt wurde, unverändert blieb. Die bei 230 bis 240° und nach dem Rectificiren bei 233 bis 235° siedende Flüssigkeit besafs die Zusammensetzung des *Korksäureäthyläthers*.

B. Tollens und v. Grote (5) haben durch Kochen von *Zucker* mit verdünnter Schwefelsäure eine in Aether lösliche, syrupförmige *Säure* erhalten, deren schön krystallisirtes Zinksalz der Formel $C_5H_7ZnO_3$ entsprach. Auch das Kalk- und Silbersalz krystallisiren gut.

J. Wislicenus und F. Urech (6) berichtigen die frühere Angabe von Wislicenus (7) über die Bildung von Brenzweinsäure beim Verseifen des aus Brombuttersäure mit Cyankalium erhaltenen Nitrils dahin, dafs die hierbei entstehende, bei 111 bis 112° schmelzende Säure mit der Brenzweinsäure isomer und zwar *Aethylmalonsäure* sei. Die damals beschriebene syrupförmige Säure besteht ebenfalls neben einer gewissen Quantität einer Oxybuttersäure aus Aethylmalonsäure, welche aus dem Syrup durch längeres Stehen oder besser durch Ueberführung in das Kupfersalz und Zersetzen des mehrmals umkrystallisirten Salzes durch Schwefelwasserstoff krystallisirt erhalten

des Wasserstoffs durch Brom schon bei 100° vor sich gehe, fand Hell nicht bestätigt. — (1) Jahresber. f. 1861, 455. — (2) Daselbst S. 456. — (3) Jahresber. f. 1862, 248. — (4) Vgl. diesen Bericht S. 565. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1390 (Corresp.). — (6) Ann. Chem. Pharm. **165**, 93. — (7) Jahresber. f. 1869, 544.

werden kann. Die Aethylmalonsäure zerfällt schon bei 160° in Kohlensäure und Buttersäure, woraus ihre Constitution $CH_3.CH_2.CH(CO_2H)_2$ erhellt. *Aethylmalons. Zink* $C_5H_6ZnO_4 + 3H_2O$ wurde aufser durch Absättigung der Säure mit Zinkcarbonat auch durch Vermischen der concentrirten Ammonsalzlösung mit Zinksulfat in sehr kleinen, farblosen, länglich sechsseitigen Tafeln erhalten. Es verliert bei 150° nur $2^1/_2$ Mol. Wasser. *Aethylmalons. Kupfer* $C_5H_6CuO_4 + 3H_2O$ bildet blaugrüne Tafeln, welche bei 150° ebenfalls nur $2^1/_2$ Mol. Wasser verlieren. *Aethylmalons. Blei* $C_5H_6PbO_4$ entsteht beim Fällen einer Lösung des Ammonsalzes durch essigs. Blei. — In einer Nachschrift macht Wislicenus darauf aufmerksam, dafs schon Markownikoff und Tupoleff aus α-Brombuttersäure eine von der Brenzweinsäure verschiedene Säure erhalten haben (1).

Tupoleff (2) hat Seine und Markownikoff's (3) Mittheilung über die *Aethylmalonsäure* durch nachstehende Angaben ergänzt. Das *Baryumsalz* der Säure ist wasserfrei und krystallisirt in kleinen Nadeln. Das *Calciumsalz* enthält ein Mol. Wasser, krystallisirt in Prismen und ist in heifsem Wasser schwerer löslich, als in kaltem. Das *Natriumsalz* bildet einen unkrystallinischen Syrup.

W. Markownikoff (4) hat durch Behandlung des bromisobutters. Aethyls vom Siedep. 157 bis 160°, welches aus reiner Bromisobuttersäure dargestellt war, mit Cyankalium und weitere Bearbeitung des Nitrils nach der gewöhnlichen Methode eine neue (dritte) *Pyroweinsäure* erhalten. Sie unterscheidet sich von der Isopyroweinsäure aus Buttersäure (Aethylmalonsäure von Wislicenus und Urech (5)) dadurch, dafs sie beim Erhitzen keine Buttersäure giebt, von der gewöhnlichen Pyroweinsäure durch ihre Unfähigkeit, ohne Zersetzung zu schmelzen. Sie ist in Wasser weit weniger löslich als jene beiden

(1) Vgl. Jahresber. f. 1872, 522. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1256 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1872, 522. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1440. — (5) Dieser Bericht S. 577.

und kann sich aus heifser Lösung in Prismen ausscheiden. Ihrer Entstehung nach ist sie als *Dimethylmalonsäure* $(CH_3)_2C(CO_2H)_2$ aufzufassen.

Th. Swarts (1) hat die Kenntnifs der Umwandlung der *isomeren Pyrocitronsäuren* in einander durch die folgenden Beobachtungen erweitert. Das normale Product der Zersetzung der Aconitsäure durch die Wärme ist *Itaconsäure*. Alle anderen Producte der trockenen Destillation der Citronensäure entstehen durch secundäre Processe. Bei sehr hoher Temperatur oder sehr anhaltendem Erhitzen entsteht besonders *Citraconsäureanhydrid*, wie man es seit lange von der Ita- und Citraconsäure weifs; auch die *Mesaconsäure* erleidet dieselbe Zersetzung bei ihrem, bei 250° liegenden Siedepunkt. Dagegen scheint eine Temperatur von 100 bis 175° der Bildung von *Itaconsäure* günstig zu sein. Es beruht hierauf das Verfahren von Willm (2) zur Darstellung von Itaconsäure aus Citraconsäure. Erhitzt man jedoch eine concentrirte Lösung von Ita- oder Citraconsäure auf 180 bis 200°, so enthält die Flüssigkeit merkliche Mengen von *Mesaconsäure* (gleichzeitig entsteht Kohlensäure und ein empyreumatisches Oel). Letztere scheidet sich auch bei längerem Stehen einer Lösung von Citradichlorbrenzweinsäure (3) aus; sie enstand auch — neben Blausäure — bei dem Versuch, eine Säure $C_6H_8O_6$ durch Einwirkung von Cyankalium auf eine alkoholische Lösung von Itamonochlorbrenzweinsäureäther und Kochen der vom Chlorkalium abgegossenen Flüssigkeit mit Kali darzustellen. Die Mesaconsäure schmilzt bei 202°, nicht bei 208°. Swarts fand ferner, dafs der bis jetzt als *Itaconsäureäther* betrachtete, durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine alkoholische Lösung von Itaconsäure erhaltene Aether (vom Siedep. 225 bis 230°) ein Gemisch von viel Mesaconsäure- mit wenig Itaconsäureäther ist, wie aus den Producten der Verseifung hervorging. Noch vollständiger ist die Umwandlung

(1) Bull. Acad. royal Belgique [2] **36**, Nr. 7 (1873). — (2) Jahresber. f. 1867, 468. — (3) Dieser Bericht S. 582.

der *Citraconsäure* in Mesaconsäure bei dem Versuch der Aetherificirung durch Alkohol und Salzsäure. *Mesaconsäureäther* läfst sich dagegen auf diesem Wege leicht rein erhalten und bildet eine stark aromatisch riechende, bei 220° siedende Flüssigkeit. *Reiner Itaconsäureäther* wird durch Zersetzung von itacons. Silber mit Aethyljodid als eine bei 230° unzersetzt siedende Flüssigkeit erhalten. Er verwandelt sich im Laufe einiger Tage in eine zähflüssige polymere Modification, die jedoch bei der Destillation wieder den ursprünglichen Aether und beim Verseifen, ebenso wie der letztere, nur Itaconsäure giebt.

Nach H. Kämmerer (1) entsteht bei Zusatz von *essigs. Baryum* zu *neutralem citracons. Ammonium* ein weifser amorpher Niederschlag, der beim Erwärmen in mikroskopische, anscheinend rhombische Tafeln übergeht. Ersetzt man das citracons. Ammonium durch die freie Säure, so entsteht in der Kälte keine Fällung, beim Erwärmen dasselbe Salz wie im ersten Fall. Das einmal krystallinisch gewordene Salz ist in Wasser unlöslich und besitzt die Formel $2 Ba(C_5H_4O_4) + 5 H_2O$.

G. Aarland (2) erhielt, in Fortsetzung Seiner (3) Untersuchungen, bei der *Elektrolyse des citracons. Kalis* am positiven Pole ein *Allylen,* welches von Silberlösung absorbirt wurde, und Kohlensäure. In der elektrolysirten Flüssigkeit konnte mit ziemlicher Gewifsheit *Acrylsäure* und *Mesaconsäure* nachgewiesen werden. Da das Allylensilber sich im Laufe der Operation bedeutend geschwärzt hatte, so wurde es mit Salzsäure zersetzt und das entwickelte Allylen wiederum in ammoniakalische Silberlösung geleitet; der nun rein weifse, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Niederschlag stellte nach raschem Filtriren und Trocknen im Dunkeln über Schwefelsäure reines *Allylensilber* C_3H_3Ag dar. Bei der Elektrolyse der *Mesaconsäure* wurde ebenfalls ein durch Silberlösung fällbares Allylen er-

(1) Ann. Chem. Pharm. **170**, 191. — (2) J. pr. Chem. [2] **7**, 142 u. 145. — (3) Jahresber. f. 1872, 522.

halten; die anderen Producte sind vermuthlich Acrylsäure und Itaconsäure. Das Allylen aus der Itaconsäure ist verschieden von dem aus Brompropylen, sowie dem bei der Elektrolyse von Citra- und Mesaconsäure erhaltenen.

Die bereits erwähnte (1), durch Sublimation der Monochlorcitramalsäure entstehende *Monochlorcitraconsäure* hat J. Gottlieb (2) jetzt genauer untersucht und als das Anhydrid erkannt. Monochlorcitramalsäure wurde in Portionen von 20 bis 30 g in Glasretorten vermittelst eines Luftbades erwärmt, das neben überdestillirendem Wasser das Hauptproduct der Reaction bildende *Monochlorcitraconsäureanhydrid,* welches sich in breiten Blättern und krystallinischen Krusten im Halse der Retorte ansammelte, von Zeit zu Zeit entfernt, durch einstündiges Liegen an der Luft von einem stark riechenden Körper befreit und durch mehrmalige Sublimation gereinigt. Es bildet glänzende farblose Krystallblättchen von angenehmem aromatischem Geruch, welche bei 100° schmelzen, bei niederer Temperatur sublimiren und schon beim Liegen an der Luft allmählich verschwinden. Sein Dampf afficirt die Nasenschleimhaut heftig. Es löst sich leicht in Weingeist und Aether, langsam in Wasser unter Bildung des Hydrates. Letzteres konnte nicht isolirt werden; selbst die nach Zersetzung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure und Schütteln mit Aether beim Verdunsten des letzteren zurückbleibende Säure erwies sich als das Anhydrid $C_5H_3ClO_3$. Die Salze lassen sich auf den üblichen Wegen erhalten. Das wichtigste ist das *monochlorcitracons. Baryum* $2\,C_5H_3ClO_4Ba + 7\,H_2O$ wegen seiner Fähigkeit, deutlich zu krystallisiren. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich, noch weniger in Weingeist. Das Krystallwasser entweicht schon bei 100°. Mit überschüssiger freier Säure giebt es ein saures Salz. *Monochlorcitracons. Natrium* und *Ammonium* sind ungemein lösliche, nur aus ganz concentrirter Lösung in feinen Nadeln zu erhaltende

(1) Jahresber. f. 1871, 593. — (2) J. pr. Chem. [2] 7, 73 aus Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 68, 159.

Salze. *Monochlorcitracons. Silber* $C_5H_3ClO_4Ag_2$ bildet, aus heifsem Wasser krystallisirt, sehr kleine aber wohlausgebildete Krystalle. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, am Licht und in der Wärme ziemlich beständig. Aus seiner Lösung in überschüssiger freier Monochlorcitraconsäure krystallisiren kleine farblose glänzende Prismen des *sauren Salzes* $C_5H_4ClO_4Ag$. *Monochlorcitracons. Blei* $C_5H_3ClO_4Pb$ ist ein weifses, amorphes, wenig lösliches Pulver. — Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) geht die Monochlorcitraconsäure in *Brenzweinsäure* über, welche mit der gewöhnlichen identisch ist. Gottlieb giebt bei dieser Gelegenheit eine Beschreibung verschiedener Salze der Brenzweinsäure, aus welcher wir, als von früheren Angaben (1) abweichend, nur hervorheben, dafs das *Baryumsalz*, welches stets als *amorphes* Pulver erhalten wurde, sein Krystallwasser (2 Mol.) gröfstentheils schon über Schwefelsäure und den Rest bis auf 0·6 Proc., die erst bei 160° entweichen, bei 100° verliert, und dafs ebenso das Kupfersalz (mit 2 H_2O) bei 100° wasserfrei wird.

Aus einer, bei der Bearbeitung des vorigen Jahrganges übersehenen Arbeit von Th. Swarts (2) über Derivate der *Pyrocitronsäuren* theilen wir nachstehend das Wichtigste mit. — Chlor wirkt auf eine Lösung von Citraconsäure in dem gleichen Gewicht Wasser schwierig ein; man operirt am besten im vollen Schein der Sommersonne. Sobald die Gewichtszunahme der Lösung einem Mol. Chlor entspricht, passirt dasselbe unabsorbirt. Die so entstehende Flüssigkeit ist als eine Lösung von *Citradichlorbrenzweinsäure* anzusehen, wenn auch deren Isolirung nicht gelang. Durch Erwärmen entsteht daraus die *Monochlorcitramalsäure* von Gottlieb (3) — charakterisirt durch ihr 4 Mol. Wasser enthaltendes Baryumsalz —, durch Destillation unter starker Salzsäureentwickelung *Monochlorcitraconsäureanhydrid* [nicht die Säure selbst, wie Gottlieb meinte (4)],

(1) Arppe, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 510; f. 1853, 427. — (2) Bull. Acad. royal Belgique [2] **32**, Nr. 1 (1872). — (3) Jahresber. f. 1871, 591. — (4) Vgl. den vorhergehenden Artikel.

welches in öligen, alsbald erstarrenden Tropfen übergeht. Sie verhält sich also vollkommen analog der Citradibrombrenzweinsäure. Das Monochlorcitraconsäureanhydrid $C_5H_3ClO_3$ gleicht in jeder Beziehung der entsprechenden Bromverbindung. Es bildet fettig anzufühlende Blättchen, ist wenig löslich in Wasser und bleibt beim Verdampfen der Lösung in der Wärme als bald erstarrendes Oel zurück, ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, aus denen es in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Es schmilzt bei 98° und siedet unverändert gegen 212°. Die Säure selbst konnte nicht erhalten werden, wohl aber ihre Salze. Das *Kalksalz* $C_5H_3ClO_4Ca$ bildet mikroskopische Warzen, wenig in Wasser, noch weniger in Alkohol löslich; das *Silbersalz* $C_5H_3ClO_4Ag_2$ bildet mikroskopische Nadeln und ist in siedendem Wasser löslich. Ein Versuch, das Anhydrid durch längeres Einleiten von Chlor in siedendes Citraconsäureanhydrid darzustellen, hatte nur geringen Erfolg; ein großer Theil des letzteren blieb unverändert, ein anderer schien in Citraconylchlorür überzugehen, ein dritter gab eine beim Abdestilliren zurückbleibende pechartige Substanz. — Nach dem Sättigen mit Soda zerfiel die Lösung der Citradichlorbrenzweinsäure, analog der Bromverbindung, beim Kochen in Kohlensäure, Salzsäure und eine *Monochlorcrotonsäure*, welche von der Säure Geuther's (1) verschieden zu sein scheint. Dieselbe bildete benzoësäureähnliche, unter heißem Wasser schmelzende Krystalle von unangenehmem Geruch. Durch Behandlung mit Natriumamalgam ging sie in *Isobuttersäure* über, kenntlich an den Löslichkeitsverhältnissen des mit 5 Mol. Wasser krystallisirenden Kalksalzes. Dasselbe Resultat wurde bei Reduction der Monobromcrotonsäure aus Citradibrombrenzweinsäure erhalten (2). — Beim Verdunsten einer mit Chlor gesättigten Lösung von Itaconsäure über Schwefelsäure schied sich *Monochloritamalsäure* $C_5H_7ClO_5$ (3) in prächtigen demantglänzenden Krystallen von der Form des

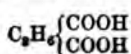
(1) Jahresber. f. 1871, 576. — (2) Vgl. Geromont, Jahresber. f. 1872, 511. — (3) Jahresber. f. 1872, 523.

Augits aus, welche bei 150° schmolzen, sich schon bei 100° verflüchtigten und in Wasser sehr leicht lösten. Einmal wurden an ihrer Stelle Krystalle vom Chlorgehalt der Dichlorbrenzweinsäure erhalten. — Swarts hat ferner die Zersetzung, welche die *Itadibrombrenzweinsäure* durch trockene Destillation erleidet, genauer untersucht. Das hierbei eintretende starke Schäumen wird am besten durch Evacuirung des Apparates vermittelst des Bunsen'schen Aspirators vermieden; die Retorte mufs, der geringen Flüchtigkeit des Productes wegen, auch von oben erwärmt werden. Das Destillat besteht aus *Monobromitaconsäure* beziehungsweise einer wässerigen Lösung derselben. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus warmem (nicht siedendem) Wasser wird sie von den Verunreinigungen befreit und in trüben Krystallwarzen, oder bei langsamer Bildung in Krystallen, ähnlich denen der Itaconsäure, erhalten. Die *Monobromitaconsäure* $C_5H_5BrO_4$ ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich; kochendes Wasser oder kohlensaure Alkalien zerlegen sie in Bromwasserstoffsäure und *Aconsäure* (1) (deren Natronsalz der Formel $C_5H_3NaO_4 + 3H_2O$ entsprach). Sie schmilzt unter Zersetzung bei 164° d. h. bei dem Schmelzpunkt der Aconsäure, deren Bildung auf diesem Wege jedoch nicht mit Sicherheit nachzuweisen war. Durch Einwirkung von Zinn oder Zink auf ihre wässerige Lösung wird Itaconsäure regenerirt. Dieselbe Monobromitaconsäure entsteht durch Erhitzen von Aconsäure mit Bromwasserstoffsäure, die ihr entsprechende *Monochloritaconsäure* $C_5H_5ClO_4$ ebenso vermittelst Salzsäure. Letztere bildet krystallinische Krusten, die sich in kaltem Wasser wenig lösen, durch siedendes in Aconsäure übergehen. *Aconsäure* erhält man am leichtesten durch Kochen der Bromitaconsäure mit Wasser oder der Itadibrombrenzweinsäure mit Wasser und der berechneten Menge Bleioxyd. Sie löst sich bei 15° in 5·61 Theilen Wasser und krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden, wie

(1) Sie ist also die „unbekannte" Bromitaconsäure von Meilly, dieser Bericht S. 587.

es scheint rhomboëdrischen Krystallen. Swarts hatte die Aconsäure aus Bromitaconsäure früher (1) für eine zweibasische, der Aconsäure isomere Säure gehalten, weil Er durch Sättigung derselben mit Barytwasser das unlösliche Barytsalz $C_5H_2BaO_4$ erhalten hatte; dieses Salz, welches auch durch Behandeln des normalen (1 Aeq. Metall enthaltenden) acons. Natriums oder Baryums oder auch der Itadibrombrenzweinsäure mit Barythydrat entsteht, ist jedoch wahrscheinlich $C_5H_4BaO_5$ und seine Bildung aus der einbasischen Aconsäure läfst sich durch die Annahme erklären, dafs die Aconsäure ein inneres Aetheranhydrid ist und zu einer unbekannten Oxysäure (2) in derselben Beziehung steht, wie die Paraconsäure (3) zur Itamalsäure. In der That wird die Paraconsäure durch Basen und schon beim Kochen mit Wasser „verseift" unter Bildung von Itamalsäure. Die nachstehenden Formeln erläutern diese Beziehungen:

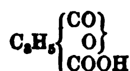
Brenzweinsäure



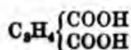
Itamalsäure



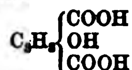
Paraconsäure



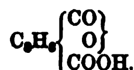
Itaconsäure



Unbekannte Säure



Aconsäure



Monochloritamalsäure erhielt auch T. Morawski (4) durch Einleiten von überschüssigem Chlor in eine Lösung von itacons. Natron (5). Die Monochloritamalsäure bildet stets kleine undeutliche farblose Krystalle, sehr verschieden von den grofsen Prismen der Monochlorcitramalsäure. Von dieser unterscheidet sie sich auch durch ihr Verhalten gegen essigs. Baryt, mit dem sie selbst in ganz concentrirter Lösung keinen Niederschlag

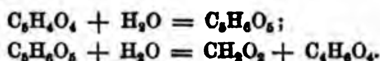
(1) Zeitschr. Chem. 1867, 654. — (2) Meilly's später aufgefundene, noch nicht ganz sicher gestellte *Oxyitaconsäure*, s. S. 587. — (3) Jahresber. f. 1867, 470. — (4) J. pr. Chem. [2] 7, 158; vgl. diesen Bericht S. 583. — (5) Die Itaconsäure wurde nach Willm (Jahresber. f. 1867, 468) durch anhaltendes Erhitzen einer wässerigen Citraconsäurelösung in verschlossenen Gefäfsen über 110° dargestellt. Siehe das Nähere im Jahresber. f. 1872, 524.

giebt. Sie ist sehr leicht löslich und schmeckt stark sauer. Ihre Formel $C_5H_7ClO_5$ wurde durch die Elementaranalyse und durch Titriren mit sehr verdünntem Barytwasser festgestellt; Salze konnten wegen der leichten Zersetzbarkeit der Säure bei Gegenwart von Basen nicht dargestellt werden.

F. Meilly (1) hat die *Aconsäure* aufs Neue untersucht. Die freie Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt aus Wasser in flächenreichen, wohlausgebildeten wasserfreien Krystallen, aus Aether in glänzenden, blätterförmig gruppirten Nadeln. Sie schmilzt bei 154°. Die Analyse ergab die Formel $C_5H_4O_4$. Ihre Salze sind mit Ausnahme des Silbersalzes sämmtlich in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren meistens gut; sie enthalten nur 1 Aeq. Metall und reagiren sauer. Folgende Salze wurden vermittelst der entsprechenden Carbonate dargestellt und genauer untersucht. *Acons. Natron* $C_5H_3NaO_4 + 3$ aq., glänzende Platten oder wohlausgebildete Krystalle, die über Schwefelsäure verwittern. *Acons. Baryt* $(C_5H_3O_4)_2Ba$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in feinen Nadeln. Schrumpft beim Trocknen stark zusammen und verliert bei 150° etwa $2^1/_2$ Mol. Wasser. *Acons. Zink* $(C_5H_3O_4)_2Zn + 8$ aq., grofse, glänzende, mefsbare Krystalle. Schmilzt unter 100° in seinem Krystallwasser und bläht sich dann beim Trocknen auf. *Acons. Kupfer* $(C_5H_3O_4)_2Cu + 4$ aq., glänzende blaue Prismen, die ihr Krystallwasser schwer verlieren und dabei schmutziggrün werden. *Acons. Silber* $C_5H_3AgO_4$ krystallisirt gröfstentheils beim Erkalten der heifsen Lösung in kleinen glänzenden Blättchen. Zersetzt sich beim Eindampfen seiner Lösung. *Aconsäure-Methyläther* wurde durch Erwärmen des Silbersalzes mit Methyljodid auf 100° und Ausziehen des Jodsilbers mit Aether in langen, in Aether leicht, in Alkohol ziemlich, in Wasser schwer löslichen Nadeln vom Schmelzp. 85° erhalten. Auch der Aether reagirte sauer und verlangte in verdünnt-alkoholischer Lösung eine erhebliche Menge Barythydrat zur Sättigung; beim

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 242.

Stehen wurde die Lösung wieder sauer und erforderte noch fast eben so viel Baryt zur Sättigung. Beim Verdampfen der Lösung im Vacuum wurde kein Barytsalz des Aethers, sondern ein Gemisch von acons. Baryt und unverändertem Aether erhalten. Beim Titriren der Aconsäure mit Natronlauge trat sofort nach Zusatz eines Aeq. Natron Blaufärbung des Lackmus ein. Die Aconsäure ist daher wie die homologe Muconsäure (1) eine *einbasische* Säure; sie enthält auch weiter kein Hydroxyl, da sie mit Essigsäureanhydrid bei 150° nicht reagirt. Auch die Zersetzung der Säure durch Kochen mit Barytwasser verläuft analog der der Muconsäure und liefert Ameisensäure und Bernsteinsäure; aber das ausgeschiedene Barytsalz enthält aufser Kohlensäure noch eine Säure von, wie es scheint, der Zusammensetzung $C_5H_6O_5$ *(Oxyitaconsäure)*, welche eine Zwischenstufe beim Zerfall der Aconsäure in Ameisensäure und Bernsteinsäure bilden könnte :



$$C_5H_4O_4 + H_2O = C_5H_6O_5;$$
$$C_5H_6O_5 + H_2O = CH_2O_2 + C_4H_6O_4.$$

Bezüglich der theoretischen Erörterungen verweisen wir auf die Abhandlung, hier nur bemerkend, dafs Meilly's Auffassung der Aconsäure, abgesehen von der hier gegebenen weiteren Auflösung der Gruppe C_3H_3, sowie Seine Vermuthung über die Bildung der Aconsäure aus einer (unbekannten) *Monobromitaconsäure* vollkommen mit den Anschauungen resp. Beobachtungen von Th. Swarts (dieser Bericht S. 584) harmonirt.

A. Lieben und A. Rossi (2) haben einige weitere Verbindungen der *normalen Capronsäure* (3) (aus normalem Amylcyanid) dargestellt und sie mit den entsprechenden der *gewöhnlichen Capronsäure* (aus dem Cyanid des Gährungsamylalkohols) verglichen. Lieben (4) hat ferner die in der rohen Gährungsbuttersäure enthaltene, schon von G. B. Grillone (5) be-

(1) Vgl. diesen Bericht S. 601. — (2) Ann. Chem. Pharm. **165**, 118; Gazz. chim. ital. 1873, 27. — (3) Jahresber. f. 1870, 494. — (4) Ann. Chem. Pharm. **170**, 89; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **68**, 193. — (5) Dieser Bericht S. 565.

schriebene Capronsäure in Bezug auf die Eigenschaften der freien Säure und ihres Aethers, F. Kottal (1) in Bezug auf die ihrer Salze untersucht. Wir stellen die Resultate dieser Arbeiten in nachstehender Tabelle zusammen, in welche wir auch die früheren Angaben von Lieben und Rossi (2) über die normale Capronsäure sowie die noch nicht erwähnten Angaben Grillone's über die Capronsäure der rohen Gährungsbuttersäure aufnehmen.

	Gew. Capronsäure	Synth. normale Säure	Gährungssäure
Freie Säure	siedet bei 199·7° bei 732 mm Druck. Schwach optisch activ. (Lieben und Rossi, Ann. Chem. Pharm. **159**, 76 Anmerk.)	siedet bei 204·5 bis 205·5° bei 738·5 mm. Spec. Gewicht bei 0° : 0·9449 (3), 20° : 0·9294, 40° : 0·9172, 99° : 0·8947. (Lieben u. Rossi)	siedet bei 205° bei 746 mm. Spec. Gew. bei 0° : 0·9438, 20° : 0·928, 40 : 0·9164. Optisch völlig inactiv. (Lieben)
Aethyläther	siedet bei 160·4° (Corr. 2·6°) bei 737 mm. Spec. Gewicht bei 0° : 0·887, 20° : 0·8705, 40° : 0·8566. (Lieben und Rossi)	siedet bei 165·5 bis 166° (Corr. 3·1°) bei 735·8 mm. Spec. Gew. bei 0° : 0·8898, 20° : 0·8732, 40° : 0·8594. (Lieben und Rossi)	siedet bei 166·9 bis 167·3° (Corr. 3·5°) bei 738 mm. Spec. Gew. bei 0° : 0·8898, 20° : 0·8728, 40° : 0·8596. (Lieben)
Calciumsalz	$Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 3 H_2O$. Löslichkeit bei 18·5° : 11·3 (4), in der Wärme gröfser. (Lieben und Rossi)	$Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$. Löslichkeit bei 18·5° : 2·70, in der Siedehitze etwas gröfser. (Lieben und Rossi)	$Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$. Löslichkeit bei 21 bis 22° : 4·4. (Grillone) $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$. Löslichkeit bei 19·5° : 2·75. (Kottal)
Baryumsalz	$Ba(C_6H_{11}O_2)_2 + 2 H_2O$. Löslichkeit bei 18·5° : 34·65, in der Wärme geringer. (Lieben und Rossi)	$Ba(C_6H_{11}O_2)_2$. Löslichkeit bei 18·5 : 8·49, in der Wärme bedeutend gröfser. (Lieben und Rossi)	$Ba(C_6H_{11}O_2)_2$. Löslichkeit bei 21 bis 22° : 8·3. (Grillone) $Ba(C_6H_{11}O_2)_2 + 3 H_2O$. Löslichkeit bei 23° : 11·53. (Kottal).

(1) Ann. Chem. Pharm. **170**, 95; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **68**, 199. — (2) Jahresber. f. 1870, 494. — (3) Die spec. Gewichte beziehen sich stets auf Wasser von gleicher Temperatur. — (4) Diese Zahlen geben an, wie viel Theile wasserfreies Salz die bei der betreffenden Temperatur gesättigte Lösung in 100 Theilen enthält.

Lieben schliefst hieraus, dafs die Gährungssäure wahrscheinlich mit der normalen identisch ist. Er macht ferner darauf aufmerksam, dafs die Kalksalze der normalen Säuren (mit Ausnahme der Ameisensäure) alle 1 Mol. Krystallwasser enthalten (1). Kottal beschreibt aufser den oben angeführten Salzen der *Gährungscapronsäure* noch das *Strontiumsalz* $Sr(C_6H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$ als Krystallblättchen von der Löslichkeit (im Sinne der Anmerk. (4) auf v. S.) 8·89 bei 24°, das *Cadmiumsalz* $Cd(C_6H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$ von der Löslichkeit 0·96 bei 23·5°, und das *Zinksalz*, undeutliche Krystalle von der Zusammensetzung $Zn(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$ und der Löslichkeit 1·03 bei 24·5°. — Bezüglich einer Bemerkung von Lieben über die Genauigkeit thermometrischer Angaben und der Beschreibung einer Vorrichtung zum Erhitzen von Platintiegeln von oben her von Kottal verweisen wir auf die Abhandlungen.

Nach einer Mittheilung von Markownikoff (2) hat Drobjasgin Phosphorpentachlorid auf *Diäthoxalsäureäther* einwirken lassen, auf welchen Frankland und Duppa (3) bereits mit Phosphortrichlorid und Phosphorsäureanhydrid reagirt hatten, und hat hierbei *Chlorisocapronsäureäther* $(C_2H_5)_2 . CCl . CO_2 . C_2H_5$ erhalten. Dieser spaltet sich bei der Destillation, wie schon aus den Arbeiten von Frankland und Duppa, sowie von Geuther (4), welcher Phosphorpentachlorid auf freie Diäthoxalsäure einwirken liefs, zu erkennen ist, in *Aethylcrotonsäureäther* und Salzsäure und geht durch Natriumamalgam in *Isocapronsäure* über. Dieselbe Säure entsteht auch bei der Reduction und nachherigem Verseifen des Aethylcrotonsäureäthers. Gleichzeitig entsteht in beiden Fällen *Aethylcrotonsäure*, welche wegen der geringen Siedepunktsdifferenz noch nicht vollkommen von der Isocapronsäure getrennt werden konnte. Mit Brom vereinigt sich die Aethyl-

(1) Nur die Formel des gährungsbutters. Kalks von Linnemann (Jahresber. f. 1871, 572) befindet sich hiermit im Widerspruch. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1175. — (3) Jahresber. f. 1865, 383. — (4) Jahresber. f. 1867, 456.

crotonsäure zu einer krystallinischen, bei 77° schmelzenden *Dibromisocapronsäure.*

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von *Dinitrohephtylsäure* (1) erhielt H. A. Kullhem (2) eine Säure $C_6H_{11}(NO_2)O_2$. Sie krystallisirt aus Wasser in grofsen, farblosen, vierseitigen, häufig abgeplatteten Prismen mit domatischer Zuspitzung, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 115 bis 116° und verflüchtigt sich schon unter 100°. Das *Natriumsalz* $C_6H_{10}(NO_2)NaO_2 + 3H_2O$ bildet lange prismatische Krystalle, das *Baryumsalz* $(C_6H_{10}(NO_2)O_2)_2Ba + 3H_2O$ grofse tafelförmige Krystalle, die über Schwefelsäure wasserfrei werden, das *Silbersalz* $C_6H_{10}(NO_2)AgO_2$ büschelartig vereinigte Nadeln.

Eine Abhandlung von S. E. Phillips (3) über die Constitution der *Citronsäure* enthält nichts Thatsächliches, sondern nur Betrachtungen über die Basicität der Citronsäure auf Grundlage älterer Anschauungen.

Gräger (4) hat ein Verfahren zur Gewinnung von *Citronsäure* aus *Preifselbeeren* veröffentlicht. Die Ausbeute beträgt, entsprechend Seiner (5) Analyse, 1 bis 1·2 Proc. Als Nebenproducte kann man Aepfelsäure und Weingeist oder Essig gewinnen.

Der Fortsetzung von H. Kämmerer's (6) Untersuchung *citrons. Salze* (7) entnehmen wir folgende Resultate. *Alkalimetallsalze.* Alle Versuche, die Salze $K_2NaC_6H_5O_7$ und $KNa_2C_6H_5O_7$ durch Sättigen von Citronsäure mit den berechneten Mengen der Carbonate darzustellen, waren erfolglos. Stets krystallisirte das Salz $2Na_3C_6H_5O_7 + 11H_2O$ aus, während das zerfliefsliche Salz $K_3C_6H_5O_7$ in Lösung blieb. — Die beiden schon beschriebenen *Baryumsalze* $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 5H_2O$ und $Ba_6(C_6H_5O_7)_4 + 7H_2O$ wurden in neuen Varietäten er-

(1) Jahresber. f. 1872, 528. — (2) Ann. Chem. Pharm. **167**, 45. — (3) Chem. News **27**, 109. — (4) N. Jahrb. Pharm. **39**, 193. — (5) Jahresber. f. 1871, 812. — (6) Ann. Chem. Pharm. **170**, 176. — (7) Jahresber. f. 1868, 539.

halten; das erstere in kurzen dicken Prismen beim ruhigen Stehen einer Lösung, welche auf 150 g Wasser 1 g $Ba(C_2H_3O_2)_2$ und die äquivalente Menge citrons. Natrium enthielt; das letztere als ein unter dem Mikroskop amorph erscheinender Niederschlag bei längerem Stehen einer auf gleiche Art, nur mit Anwendung freier Citronsäure, dargestellten Lösung. Beim Digeriren mit wässerigem Ammoniak in der Wärme gehen sämmtliche Baryumsalze in das krystallinische Salz $Ba_6(C_6H_5O_7)_4 + 7H_2O$ über. — Ein *Strontiumsalz* von der Formel $Sr_3(C_6H_5O_7)_2 + 5H_2O$ scheidet sich allmählich in mikroskopischen seideglänzenden Nadeln aus einer Lösung von 2 g $Na_3C_6H_5O_7$ und 8 g $Sr(C_2H_3O_2)_2$ in 500 g Wasser aus; es wird durch Digestion mit Ammoniak nicht verändert. — Das *Calciumsalz* $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 4H_2O$ kann in krystallisirtem Zustande auch durch Verdunsten seiner essigsauren, oder längeres Digeriren seiner ammoniakalischen Lösung, oder durch Fällen einer mäfsig concentrirten Lösung von citrons. Natrium mit überschüssigem salpeters. Calcium und Digeriren damit erhalten werden. Löst man 1 Th. essigs. Calcium und halb so viel citrons. Natrium, als zur Bildung des obigen Calciumsalzes nöthig wäre, in 300 Th. Wasser, so entsteht nach mehreren Tagen ein fast schleimig aussehender, aber aus mikroskopischen Prismen bestehender Niederschlag des Salzes $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 7H_2O$. Es verliert über Schwefelsäure $4H_2O$, bei 210° bei $6H_2O$, während das obige Salz bei 200° leicht wasserfrei wird. — *Magnesiumsalze.* Vermischt man wässerige Lösungen von Magnesiumacetat und Citronsäure in passenden Verhältnissen und versetzt mit Alkohol, so entsteht eine zähflüssige Ausscheidung, die nach längerem Stehen in der Flüssigkeit zu einer Krystallrinde erstarrt. Diefs Salz schmilzt in seinem Krystallwasser und hat die Formel des Heldt'schen Salzes $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 14H_2O$. Beim Erhitzen einer wässerigen Lösung des zähflüssigen (nicht des fest gewordenen) Salzes scheidet sich ein mikrokrystallinischer Niederschlag $Mg_{11}H_2(C_6H_4O_7)_6 + 13H_2O = 4Mg_2(C_6H_4O_7) + Mg_3H_2(C_6H_4O_7)_2 + 13H_2O$ aus. Dampft man eine Lösung von 1 Mol. $Na_3C_6H_5O_7$ und $2^1/_2$ Mol. $Mg(C_2H_3O_2)_2$ ein, so

entweicht Essigsäure und es bleibt eine zähe Masse, aus deren wässeriger, stark alkalisch reagirender Lösung Alkohol ein zähflüssiges Salz von den Eigenschaften des eben beschriebenen fällt. Beim Eindampfen einer Lösung des dreimetallischen Salzes in Ammoniak erhält man zuerst eine krystallinische Ausscheidung von $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 9\,H_2O$ und bei weiterem Einengen des Filtrats das Salz $Mg_8H_4(C_6H_4O_7)_6 + 3\,H_2O = Mg_2(C_6H_4O_7) + 2\,Mg_3H_2(C_6H_4O_7)_2 + 3\,H_2O$. — *Zinksalz.* Dampft man äquivalente Mengen Metall enthaltende Lösungen von citrons. Natrium und Zinksulfat zur Trockne und behandelt dann mit Wasser, so geht ein grofser Theil des citrons. Zinks in die stark sauer reagirende Lösung über; Kali fällt aus der Lösung einen amorphen schleimigen Niederschlag eines basischen Salzes, welches man auch durch Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung des dreimetallischen Salzes erhält. In Berührung mit Essigsäure geht es wieder in letzteres zurück. — Durch Eindampfen einer ammoniakalischen Lösung des dreimetallischen *Cadmiumsalzes* unter wiederholtem Wasserzusatz erhält man einen Brei mikroskopischer seideglänzender Nadeln $Cd_9H_2(C_6H_4O_7)_5 + 18\,H_2O = 3\,Cd_2 . C_6H_4O_7 + Cd_3H_2(C_6H_4O_7)_2 + 18\,H_2O$ und durch Concentriren der Mutterlaugen dieses Salzes mikroskopische prismatische Krystalle von $Cd_9H_2(C_6H_4O_7)_5 + 27\,H_2O$. — Das *Ferrocitrat* $FeH_2 . C_6H_4O_7 + H_2O$ erhält man als in Wasser, Essig- und Citronsäure fast ganz unlösliches, schweres weifses Krystallpulver (mikrokopische rhombische Tafeln) durch Auflösen von Eisendrath in heifser Citronsäurelösung unter Luftabschlufs. Ein gelbes, leicht lösliches *Ferricitrat* fällt beim Vermischen einer Lösung von Ferriacetat mit Citronsäure und Alkohol aus. — Alkohol fällt aus einer mit Hülfe von kohlens. Kupfer dargestellten Lösung von *citrons. Kupfer* einen grünlichblauen Niederschlag, der nach dem Trocknen durch Pressen zwischen Fliefspapier noch völlig löslich ist. Dieses Salz, welches die Formel :



$$Cu_5H_2(C_6H_4O_7)_3 + 15\,H_2O = Cu_3H_2(C_6H_4O_7)_2 + Cu_2(C_6H_4O_7) + 15\,H_2O$$

besitzt, zersetzt sich freiwillig beim Aufbewahren in basisches Salz, frei Citronsäure und Wasser. Erhitzt man das trockene

Salz, so wird es bei 100° grün und geht bei 160° in *aconits. Kupfer* über; erhitzt man seine Lösung, so scheidet sich alles Kupfer als viermetallisches Salz aus, die Flüssigkeit wird farblos und stark sauer. Das letztgenannte Salz scheidet sich auch beim Kochen einer sehr verdünnten Lösung von 1 Mol. Citronsäure mit 2 Mol. Kupfersulfat aus. Seine Lösung in Ammoniak giebt blaue, leicht lösliche Krystallrinden, deren wässerige Lösung beim Erwärmen rasch Ammoniak verliert und das ursprüngliche Salz regenerirt. — Das *Bleisalz* $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 + 3H_2O$ wird am leichtesten durch Fällen von citrons. Natrium mit einem Ueberschufs von salpeters. Blei und Erhitzen des Niederschlages sammt der Flüssigkeit erhalten, wobei derselbe zuerst zu einer weichen Masse schmilzt und dann in glänzende Krystalle von obiger Formel zerfällt. Durch längeres Kochen mit Ammoniak geht es in das amorphe Salz $Pb_2(C_6H_4O_7) + 2H_2O$ über, welches sein Wasser bei 130° verliert und nach dem Trocknen keine Spur von Aconitsäure enthält. — Kämmerer berichtet schliefslich über Versuche zur Darstellung der *Isocitronsäure* von Rochleder (1) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronsäure. Sie führten Ihn zu dem Schlufs, es könne „mit Bestimmtheit angenommen werden, dafs eine Isomerie der Citronsäure auf dem von Rochleder angegebenen Wege nicht entsteht."

Aus *Monochlorcitramalsäure* kann, wie T. Morawski (2) vorläufig mittheilt, eine mit der *Citronsäure isomere* Säure erhalten werden, indem man ihren Aethyläther, eine ölige, in Wasser sehr lösliche Flüssigkeit, mit alkoholischer Cyankaliumlösung anhaltend am Rückflufskühler kocht, hierauf Kalilauge zusetzt, wiederum so lange kocht, als noch Ammoniak entweicht, dann ansäuert und wiederholt mit Aether ausschüttelt. Die so erhaltene Säure $C_6H_8O_7$ bildet schwach gelb gefärbte prismatische Krystalle, ziemlich löslich in Wasser und ohne bestimmten Schmelzpunkt. Bei etwa 160° blähen sie sich stark

(1) Jahresber. f. 1869, 542. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 67, 314.

auf und zersetzen sich bei weiterem Erhitzen. Die Säure unterscheidet sich von der Citronsäure dadurch, dafs sie wasserfrei krystallisirt und dafs ihr Kalksalz auch in heifsem Wasser so leicht löslich ist, dafs es nach dem Absättigen der Säure mit Kalkwasser beim Kochen nicht herausfällt. Auch ist das Silbersalz beim Erhitzen bedeutend leichter reducirbar als citrons. Silber.

E. R. Squibb (1) besprach die verschiedenen Formen des officinellen *citrons. Wismuthammoniaks.* Er erhielt dasselbe in Krystallen, ähnlich denen des schwefels. Kalis, welche beim Trocknen (auch bei sehr niedriger Temperatur) in ein körniges, langsam in kaltem, leicht und vollständig in heifsem Wasser lösliches Pulver mit 61·64 Proc. Wismuthoxyd zerfielen. Das käufliche blätterförmige Präparat enthält durchschnittlich nur 52·2 Proc. Oxyd. Trocknet man eine Lösung von Wismuthcitrat in einem kleinen Ueberschufs von citrons. Ammon auf Glastafeln ein, so erhält man ein in Wasser leicht lösliches Salz. Diese Lösung setzt jedoch allmählich einen Bodensalz ab; vermischt man sie mit dem Vierfachen an Alkohol, so entsteht ein zähflüssiger Niederschlag, der an der Luft allmählich zu einer hornartigen Masse mit 52 bis 53 Proc. Wismuthoxyd erhärtet. Dieselbe löst sich, fein gepulvert, langsam aber vollständig in Wasser zu einer klar bleibenden Flüssigkeit. Er empfiehlt daher diefs durch Alkohol erhaltene Präparat zum medicinischen Gebrauch.

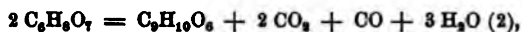
Rieckher (2) veröffentlichte eine kritische Untersuchung über die neueren Eisenpräparate der Pharm. Germaniae in Lamellenform, in welcher Er sich gegen diese Form, die keinerlei Garantieen einer constanten Zusammensetzung biete, ausspricht. Er fand, dafs die nach der Pharm. Germ. dargestellte Lösung von *Eisenoxydhydrat* in *Citronsäure* beim Eindampfen bei gewisser Concentration Krystalle von der Formel $(C_6H_5O_7)_2Fe_2$

(1) Am. Pharm. Ass. Proc. 1872, 260; vgl. Jahresber. f. 1865, 394 und f. 1872, 525. — (2) N. Jahrb. Pharm. 40, 65 u. 134.

+ $3 H_2O$ (1) ausscheidet, die ihr Wasser bei 100° verlieren und sich in warmem Wasser wieder vollständig lösen. Bei weiterem Concentriren scheidet sich ein grob krystallinisches Pulver aus, welches sich in Wasser, selbst kochendem, nicht wieder löst und ein etwas basischeres Salz von der Formel $8[(C_6H_5O_7)_2Fe_2 + 3 H_2O] + Fe_2(OH)_6 + 21 H_2O$ (nach dem Trocknen bei 120° $8[C_6H_5O_7)_2Fe_2] + Fe_2O_2(OH)_2$) darstellt. Ein amorpher braunrother Rückstand von derselben Zusammensetzung, der sich in Wasser kaum oder nur höchst schwierig löst, hinterbleibt, wenn man die mit Eisenhydroxyd gesättigte Lösung der Citronsäure bei 40 bis 50° langsam eindampft. Das unlösliche Salz löst sich aber mit Hülfe etwas freier Citronsäure leicht in Wasser und behält auch nach dem Eindampfen seine Löslichkeit. Ein solches einen kleinen Ueberschufs von Citronsäure enthaltendes Präparat ist das der Pharm. Neerland. — Die zur Darstellung des *citrons. Eisenoxydammoniaks* gegebenen Vorschriften sind äufserst verschieden und demgemäfs auch die Producte. Das nach der Pharm. Germ. dargestellte Präparat enthielt 19·5 bis 19·6 Proc. Fe_2O_3 und 15·7 bis 17·6 Proc. NH_4O, zwei käufliche, angeblich nach derselben Vorschrift dargestellte Proben 28·8 bis 29 Proc. Fe_2O_3, das nach der Ph. Brit. dargestellte 25·3 Proc. Fe_2O_3. Wir verzichten auf die Wiedergabe der für diese Substanzen aufgestellten Formeln, da dieselben doch kaum chemische Individuen darstellen. Die von Creuse (2) angegebene Methode zur Bestimmung der Citronsäure fand Rieckher nicht brauchbar. Ch. Umney (3) hat ebenfalls die Vorschriften der verschiedenen Pharmacopöen zur Bereitung des citrons. Eisenoxydammoniaks (4) zusammengestellt und verschiedene käufliche Präparate analysirt. Sie enthielten 24 bis 34 Proc. Eisenoxyd. Er will die Vorschrift der Pharm. Brit. abgeändert sehen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 311. — (2) Jahresber. f. 1871, 954. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 4, 469. — (4) Vgl. auch diesen Bericht S. 570.

Unter A. Geuther's Leitung hat O. Hergt (1) die Einwirkung von concentrirter *Salzsäure auf Citronsäure* bei höherer Temperatur untersucht. Bei 140° entsteht *Aconitsäure* und zwar ist nach etwa vierstündigem Erhitzen mit dem 3- bis 4fachen Volumen Salzsäure die gröfsere Hälfte der Citronsäure in sich ausscheidende Aconitsäure übergeführt, während noch eine dickflüssige Säure in der salzsauren Lösung bleibt; um beide zu trennen wird der Röhreninhalt auf dem Wasserbade möglichst eingedampft und hierauf mit concentrirter Salzsäure, in welcher nur die syrupförmige Säure löslich ist, behandelt. Die auf einem Asbestfilter gesammelte Aconitsäure wird dann zur weiteren Reinigung in Aether gelöst, wobei unveränderte Citronsäure zurückbleibt. Die syrupförmige Säure erwies sich als verunreinigte und dadurch am Krystallisiren verhinderte Citronsäure; bei weiterem Erhitzen mit Salzsäure auf 140° gab sie neue Mengen von Aconitsäure. — Bei 190 bis 200° bildet sich eine neue Säure, *Diconsäure* $C_9H_{10}O_6$, unter Abspaltung von Kohlensäure und Kohlenoxyd; da aus diesem Grunde der Druck in den Röhren sehr bedeutend wird, so müssen sie von Zeit zu Zeit geöffnet werden. Der Röhreninhalt wird nach der Befreiung von einem kohligen Harz auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand, nachdem sich die Diconsäure krystallinisch ausgeschieden hat (nach etwa eintägigem Stehen), mit concentrirter Salzsäure behandelt, welche die Krystalle ungelöst läfst und eine syrupförmige Säure auszieht, die sich wiederum als unreine Citronsäure erwies. Zur Reinigung wird die Diconsäure aus Wasser umkrystallisirt. Sie entsteht aus der Citronsäure nach der Gleichung :



$$2\,C_6H_8O_7 = C_9H_{10}O_6 + 2\,CO_2 + CO + 3\,H_2O \text{ (2)},$$

(1) J. pr. Chem. [2] 8, 372; Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 7, 493. — (2) Das Gas wurde bei mehreren Versuchen über Wasser aufgefangen, gemessen und dann mit Natronlauge geschüttelt; das so gefundene Verhältnifs zwischen Kohlensäure und Kohlenoxyd entsprach hinlänglich dem erforderten.

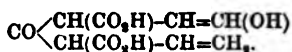
oder richtiger aus der Aconitsäure (da diese sich zuerst bildet) nach der Gleichung :



$$2\,C_6H_6O_6 = C_9H_{10}O_6 + 2\,CO_2 + CO + H_2O.$$

Ihre Entstehung aus Aconitsäure wurde auch durch einen directen Versuch nachgewiesen. Die *Diconsäure* ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungen in farblosen kleinen, ziemlich gut ausgebildeten (wahrscheinlich monoklinen) Krystallen. Sie schmilzt unter schwacher Bräunung bei 199 bis 200°, fängt aber schon bei 190° an zu sublimiren. Die Diconsäure reagirt stark sauer und verhält sich wie eine zweibasische Säure; die freie Säure giebt nur mit einer Lösung von Zinnchlorür einen weifsen gelatinösen Niederschlag, ihre löslichen Salze werden durch Eisenchlorid, basisches Bleiacetat und Zinnchlorür gefällt. *Dicons. Kalium* $C_9H_8K_2O_6$; äufserst leicht lösliches, an feuchter Luft zerfliefsendes Salz, das sich bei 170° unter Aufblähen zersetzt. *Dicons. Ammonium* $C_9H_8(NH_4)_2O_6$; hornartige, wachsglänzende, spröde Masse von krystallinischem Gefüge, äufserst leicht löslich, an feuchter Luft zerfliefsend. Es schmilzt bei etwa 95°, höher erhitzt verliert es Ammoniak. *Dicons. Baryum* $(C_9H_8BaO_6)_2 + 3\,H_2O$ bildet harte Krystallkrusten, die nicht an der Luft, aber über Schwefelsäure einen Theil ihres Krystallwassers verlieren; vollständig geht dasselbe erst bei 200° fort. Das Salz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem. Ein saures Salz $(C_9H_9O_6)_2Ba$ bildet sich beim Eindampfen gleicher Mol. des neutralen Salzes und der freien Säure und stellt eine amorphe glasartige, sehr leicht lösliche Masse dar. *Dicons. Strontium* $C_9H_8SrO_6 + 5\,H_2O$ und *dicons. Calcium* $C_9H_8CaO_6 + H_2O$ sind kleinkrystallinische Salze, die sich in der Löslichkeit wie das neutrale Baryumsalz verhalten. *Dicons. Magnesium* $C_9H_8MgO_6 + 6\,H_2O$ bildet eine leicht lösliche kleinkrystallinische Masse. *Dicons. Eisenoxyd* fällt aus den löslichen Salzen der Diconsäure durch Eisenchlorid als gelbrother Niederschlag, wahrscheinlich von der Formel $C_9H_9[Fe(OH)_2]O_6$. *Dicons. Manganoxydul* $C_9H_8MnO_6 + 5\,H_2O$; farblose luftbeständige tafelförmige Krystalle. *Dicons. Kobalt-*

oxydul $C_9H_8CoO_6 + 6H_2O$; kleine tafelförmige, monokline Krystalle. *Dicons. Nickeloxydul* $C_9H_8NiO_6 + 6H_2O$; kleinkrystallinische, schwach meergrüne Krusten. *Dicons. Zink* $C_9H_8ZnO_6 + 6H_2O$; monokline Tafeln. Ein *saures Zinksalz* $(C_9H_9O_6)_2Zn + 7H_2O$, auf gleiche Art wie das saure Baryumsalz erhalten, bildet ebenfalls monokline Krystalle. *Dicons. Blei* setzt sich in kleinen Krystallen an den Wandungen beim Vermischen des neutralen Baryumsalzes mit Bleiacetat ab; mit basischem Bleiacetat entsteht ein flockiger Niederschlag, wahrscheinlich ein basisches Salz. *Dicons. Kupfer* $C_9H_8CuO_6 + 3H_2O$ wird durch Verdunsten eines Gemisches der Lösungen des Baryumsalzes und von essigs. Kupfer in blaugrünen Krystallen erhalten. *Basisch-dicons. Zinnoxydul* $C_9H_7(SnOH)SnO_6 + 4H_2O$ entsteht als voluminöser Niederschlag beim Fällen von dicons. Baryum mit möglichst säurefreiem Zinnchlorür und ist im Ueberschufs des Fällungsmittels löslich. *Diconsäureäthyläther* $C_9H_8(C_2H_5)_2O_6$, aus der Säure durch salzsäurehaltigen Alkohol erhalten, bildet ein schweres, nicht destillirbares Oel. — Die Diconsäure erscheint nach ihrem Zinnsalz als eine dreiatomig-zweibasische Säure von der Formel $C_7H_7O(OH)(CO_2H)_2$ oder, weiter aufgelöst, wahrscheinlich:



$$CO\begin{cases}CH(CO_2H)\text{-}CH{=}CH(OH)\\CH(CO_2H)\text{-}CH{=}CH_2.\end{cases}$$

Ueber eine Bildung der *Tricarballylsäure* und einige Salze derselben wurde schon S. 570 gelegentlich berichtet.

H. Limpricht (1) hat die Resultate der von Ihm in Gemeinschaft mit mehreren Fachgenossen ausgeführten Untersuchung über *Schleimsäure* und *Pyroschleimsäure* in einer ausführlichen Abhandlung veröffentlicht. Wir entnehmen derselben Folgendes. Die Darstellung der Schleimsäure geschah nach der bekannten Methode vermittelst Milchzucker und Salpetersäure (die Details wolle man aus dem Original ersehen). Der *Schleimsäureäther* $C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$ konnte von Schridde durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure

(1) Ann. Chem. Pharm. **165**, 253; Chem. Centr. 1873, 361.

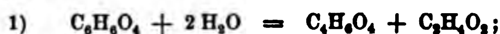
nicht erhalten werden; vermittelst Schwefelsäure und Alkohol nach Malaguti (1) dargestellt, besafs er den von Diesem angegebenen Schmelzpunkt (158°). Er wird, namentlich in der Wärme, sowohl durch Wasser als durch Alkohol theilweise zersetzt unter Bildung von Schleimsäure, bezw. des *sauren Aethers* $C_6H_9O_8(C_2H_5)$, welcher weifse seideglänzende, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Nadeln darstellt, die schon unter 100° schmelzen. Bei vorsichtigem Erhitzen giebt der Schleimsäureäther ein nach Weingeist riechendes Destillat und einen gelben, wesentlich aus Schleimsäure bestehenden Rückstand; bei höherer Temperatur (240°) ein aus Wasser, Weingeist, Pyroschleimsäure und einer schon im Vacuum flüchtigen, in heifsem Wasser unlöslichen krystallisirenden Substanz bestehendes Destillat, während eine schwarze, nur in Alkalien lösliche Masse zurückbleibt. — Bei der trockenen Destillation der Schleimsäure erhielt W. Rohde neben Wasser, Ameisensäure und Pyroschleimsäure eine mit letzterer isomere *Isopyroschleimsäure* (siehe unten). — Die Abkömmlinge der durch Erhitzen von Schleimsäure mit Phosphorchlorid und Zersetzen des gebildeten Chlorids mit Wasser entstehenden Chlormuconsäure wurden von Limpricht, Marquardt und Delbrück untersucht. Die *Chlormuconsäure* $C_6H_4Cl_2O_4$, genau nach dem Verfahren von Bode (2) dargestellt (wobei jedoch nicht 35, sondern höchstens 25 Proc. vom Gewicht der Schleimsäure erhalten wurden), krystallisirt in langen Nadeln, die sich schwer in kaltem Wasser, leichter in kochendem (in 19 Theilen), leicht in Weingeist und Aether lösen. Sie ist zweibasisch. Beim Erhitzen sublimirt die Chlormuconsäure nur zum kleinen Theil, der gröfste Theil wird zersetzt. Durch Brom in Gegenwart von Wasser wird sie in der Kälte und gelinder Wärme nicht verändert, bei 100° nur zum kleinsten Theil, bei 140° und grofsem Ueberschufs von Brom vollständig zersetzt. Die Producte sind nicht näher untersucht. Kochende alkoholische Kalilösung zersetzt die Chlormuconsäure sehr langsam, bei zwölf-

(1) Ann. chim. phys. (1836) **63**, 86. — (2) Jahresber. f. 1864, 399.

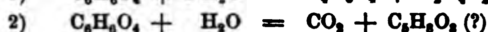
stündigem Erhitzen auf 170° kleine Mengen fast vollständig, gröfsere erst bei 190 bis 200°. An Stelle der erwarteten Säure $C_6H_6O_6$ wurden als Zersetzungsproducte Oxalsäure und Essigsäure gefunden ($C_6H_6O_6 + 2 H_2O = C_2H_2O_4 + 2 C_2H_4O_2$). Durch Reduction der Chlormuconsäure mit Natriumamalgam wurde, wie schon von Bode und Wichelhaus (1) *Hydromuconsäure* (2) $C_6H_8O_4$ und durch weitere Reduction dieser, wie schon berichtet (3), *Adipinsäure* erhalten, welche sich von der nach Wislicenus (3) aus β-Jodpropionsäure dargestellten Säure in nichts unterschied. — Das Verhalten der Hydromuconsäure gegen Brom und Wasser ist von Marquardt untersucht und dem hierüber schon früher (4) Berichteten nur hinzufügen, dafs aus den Mutterlaugen der Bromhydromuconsäure auch eine Säure annähernd vom Bromgehalt der *Dibromadipinsäure* $C_6H_8Br_2O_4$ in bei 115 bis 122° schmelzenden Nadeln isolirt werden konnte, welche bei der Zersetzung mit Silberoxyd eine syrupöse *Dioxyadipinsäure* und bei der Zersetzung durch kochendes Barytwasser deren Baryumsalz gab. Das *dioxyadipins. Baryum* $C_6H_8O_6Ba, 4H_2O$ bildete nach der Trennung von dem gleichzeitig entstehenden Brombaryum durch wiederholtes Lösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol ein weifses krystallinisches hygroskopisches Pulver, welches bei 150° die Hälfte des Krystallwassers verlor. Limpricht und Delbrück liefsen Brom auf eine Lösung von Hydromuconsäure in Eisessig einwirken und erhielten, auch bei grofsem Ueberschufs an Brom, eine von der eben beschriebenen sowie der Säure von Gal und Gay-Lussac (5) verschiedene, mit der Säure von Ador (6) wahrscheinlich identische *Dibromadipinsäure*. Die nach 24 Stunden in Krystallkrusten ausgeschiedene Säure wurde durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt und bildete dann kleine, zu Warzen vereinigte Nadeln, die bei 175 bis 190° unter Zersetzung schmolzen, leicht

(1) Jahresber. f. 1865, 396. — (2) Limpricht bezeichnet als *Muconsäure* die Säure $C_6H_6O_4$. — (3) Jahresber. f. 1869, 542. — (4) Jahresber. f. 1870, 679. — (5) Jahresber. f. 1870, 678. — (6) Jahresber. f. 1871, 596.

löslich in Weingeist, Aether und heifsem Wasser, weniger in kaltem. Die wässerige Lösung gab mit Silbernitrat einen starken Niederschlag von Bromsilber. Das *Baryumsalz* $C_6H_6Br_2O_4Ba, 2H_2O$ bildete eine undeutlich krystallinische Masse. In wässeriger Lösung wird die Säure durch Natriumamalgam in Hydromuconsäure, durch Silberoxyd in Muconsäure übergeführt. Die so erhaltene *Muconsäure* $C_6H_6O_4$ bildet grofse flächenreiche (monokline ?) Krystalle, leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether, deren Schmelzpunkt von etwas über 100 bis 125° schwankte. Sie ist einbasisch, wie die Analyse des durch Neutralisiren mit Barytwasser dargestellten Baryumsalzes $(C_6H_5O_4)_2Ba, 4H_2O$ und eine Titration mit Natronlauge bewies, und wahrscheinlich der Aconsäure homolog. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung gab mit Kupfervitriol keinen, mit Silberlösung einen weifsen käsigen, sich selbst im Dunkeln schnell schwärzenden Niederschlag. Die Muconsäure wird leicht zersetzt. Genauer verfolgt wurde nur die Zersetzung durch kochendes Barytwasser, welche Kohlensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und eine Säure, vielleicht von der Formel $C_5H_8O_3$ lieferte; sie scheint daher nach zwei gleichzeitig verlaufenden Processen stattzufinden:



1) $C_6H_6O_4 + 2H_2O = C_4H_6O_4 + C_2H_4O_2$;



2) $C_6H_6O_4 + H_2O = CO_2 + C_5H_8O_3$ (?)

Zur Darstellung von *Pyroschleimsäure* erwies sich die Zersetzung von Furfurol durch weingeistiges Kali allein als praktisch; sie gab nach Versuchen von Lessing 33 Proc. des Furfurols an Pyroschleimsäure, während mit Silberoxyd nur 14 Proc. erhalten wurden. Trockene Destillation der Schleimsäure gab eine sehr geringe Ausbeute. Man vermischt nicht mehr als 25 g Furfurol mit dem gleichen Volum der Kalilösung, worauf sich bei richtiger Concentration der letzteren die Mischung sogleich stark erwärmt und nach einigen Minuten zu Blättchen von pyroschleims. Kalium erstarrt. Nach dem Erkalten entfernt man den Furfuralkohol durch Waschen mit Aether und fällt aus der Lösung des Rückstandes die Pyroschleimsäure durch Salzsäure. Durch Jodwasserstoffsäure wird sie in eine

schwarze theerige Masse verwandelt, auch mit Phosphorchlorid konnte Rohde kein einheitliches Product erhalten. Bei der Destillation ihres Baryumsalzes mit etwas Natronkalk zerfällt sie in Kohlensäure und *Tetraphenol* (1). Das durch Säuren aus letzterem entstehende sogenannte *Pyrrolroth* bildet sich durch Wasserentziehung und zwar nach der Gleichung



$$3\,C_4H_4O = H_2O + C_{12}H_{10}O_2,$$

wie die Analyse des Productes annähernd ergab. Mit Bleisuperoxyd oder Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure entwickelt die Pyroschleimsäure Kohlensäure, in der Lösung läfst sich durch Barytwasser (s. unten) die Verbindung $C_4H_4O_3$ nachweisen. Dieselben Producte entstehen bei der Einwirkung von Brom (2 Mol.) und Wasser auf Pyroschleimsäure (1 Mol.) nach der Gleichung :

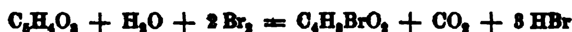


$$C_5H_4O_3 + 2\,H_2O + 2\,Br_2 = C_4H_4O_3 + CO_2 + 4\,HBr.$$

Die genannte Menge Brom wird schon in der Kälte unter Entfärbung aufgenommen. Schüttelt man nun die Lösung direct oder nach dem Entfernen der Bromwasserstoffsäure durch Silberoxyd mit Aether aus, so hinterläfst dieser beim Verdampfen einen Syrup, aus dem die Verbindung $C_4H_4O_3$ erst nach 8 bis 14tägigem Stehen über Schwefelsäure, oder auch gar nicht auskrystallisirt; dampft man dagegen die bromhaltige Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so erhält man *Fumarsäure*. Die undeutlich krystallisirende Verbindung $C_4H_4O_3$, welche sehr schwer von dem anhängenden Syrup zu trennen ist, kann als *Fumarsäurealdehyd* angesehen werden. In der That schien sich Fumarsäure bei der Behandlung mit Silberoxyd zu bilden. Auch beim Erwärmen mit Silbersalz und Ammoniak schied sich Silber aus. Bleizucker bewirkte in der wässerigen Lösung einen weifsen, beim Erwärmen sich wieder lösenden Niederschlag. Mit Barytwasser neutralisirt blieb die wässerige Lösung farblos, färbte sich aber durch einen Tropfen

(1) Jahresber. f. 1870, 538.

mehr gelb und gab bei weiterem Zusatz und Kochen einen gelben Niederschlag, welcher ebenso wie der aus der fast neutralen Lösung durch Alkohol gefällte der Formel $(C_4H_3O_3)_2Ba$ entsprach. Aus demselben konnte die ursprüngliche Säure wieder erhalten werden. Mit Natriumamalgam gab die Verbindung $C_4H_4O_3$ einmal $C_8H_{10}O_6$, ein anderesmal einen Körper $C_4H_6O_3$. Mit Alkalidisulfiten gab sie keine Verbindung, mit Ammoniak in ätherischer Lösung ein braunes Harz. — Unter etwas abgeänderten Bedingungen erhielt Lessing durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Schleimsäure eine Verbindung $C_4H_3BrO_3$, deren Entstehung die Gleichung

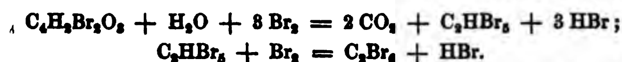


$$C_5H_4O_3 + H_2O + 2 Br_2 = C_4H_3BrO_3 + CO_2 + 3 HBr$$

verdeutlicht. Sie bildet weifse, federbartartig verwachsene Nadeln, die campherartig riechen, bei 84° schmelzen und sich mit Wasserdämpfen leicht verflüchtigen, unlöslich in Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkoholischer, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung entsteht daraus eine wasserhelle, stark lichtbrechende, dem Benzol ähnlich riechende Flüssigkeit $C_4H_4O_3$, die mit stark rufsender Flamme brennt, sich leicht verflüchtigt, in Wasser ohne sich zu lösen untersinkt, in Alkohol und Aether sich leicht löst. Sie wird von Säuren nicht verändert und verbindet sich nicht mit Alkalien oder deren Disulfiten. — Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Pyroschleimsäure wurde *Mucobromsäure* $C_4H_2Br_2O_3$ mit den von Schmelz und Beilstein (1) beschriebenen Eigenschaften erhalten. Delbrück untersuchte das Verhalten derselben gegen Brom und Wasser bei 120 bis 130°. Nur bei Anwendung von 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Mucobromsäure wurde dieselbe vollständig zersetzt unter Abscheidung eines aus Tribromäthylenbromid und Perbromäthan bestehenden Oeles, während die wässerige Flüssigkeit beim Abdampfen erst schwer lösliche Blätter $C_4H_4Br_4O_2$ *(Tetrabrombuttersäure ?)*, dann Krystallwarzen $C_4H_4Br_2O_4$ *(Di-*

(1) Jahresber. f. 1865, 397.

bromfumarsäure ?) gab. Erstere bildete nach dem Umkrystallisiren aus Wasser farblose (monokline ?) Tafeln vom Schmelzp. 115°, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, in welchem sie zuvor schmelzen. Aus der mit Ammoniak versetzten Lösung fällte Silberlösung sogleich Bromsilber. Sie entstand immer nur in geringer Menge. Die Krystallwarzen gaben bei der Sublimation im Kohlensäurestrom ein *Anhydrid* in feinen, sehr flüchtigen, zwischen 95 und 120° schmelzenden Nadeln. Dasselbe löste sich in kaltem Barytwasser unter Bildung des Salzes $C_4Br_2O_4Ba$, $2H_2O$ (aus der Mutterlauge fällte Alkohol ein Salz mit 1 Mol. H_2O), entwickelte aber beim Kochen mit Barytwasser den Geruch des Bromacetylens. Die wässerige Lösung der Säure gab mit Silbersalz einen durch Schlag *nicht* verpuffenden, mit Bleizucker einen im Ueberschufs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Sie unterscheidet sich hierdurch von der Dibrommaleïnsäure von Kekulé (1). Das *Tribromäthylenbromid* (2) C_2HBr_5, welches besonders bei Anwendung gleicher Mol. Mucobromsäure und Brom reichlich entstand, bildete farblose lange, bei 50 bis 52° schmelzende Nadeln und gab mit weingeistigem Kali den bei 50° schmelzenden Bromkohlenstoff C_2Br_4. Das *Perbromäthan* C_2Br_6 besafs nach dem Krystallisiren aus Schwefelkohlenstoff den Zersetzungspunkt 200 bis 210°. Ihre Bildung erhellt aus den Gleichungen :



$$C_4H_2Br_2O_3 + H_2O + 3\,Br_2 = 2\,CO_2 + C_2HBr_5 + 3\,HBr;$$
$$C_2HBr_5 + Br_2 = C_2Br_6 + HBr.$$

Die *Isopyroschleimsäure* wird der rohen Pyrosäure durch wenig kaltes Wasser entzogen und am besten durch Sublimation gereinigt. So bildet sie zarte weifse, bei 70 bis 82° schmelzende Blättchen, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung zersetzt Carbonate langsam, wird durch Alkalien braun, durch Eisenchlorid grün gefärbt. Die Säure ist einbasisch. Bleizucker fällt aus der mit Ammoniak versetzten

(1) Dessen Lehrbuch 2, 817. — (2) Vgl. Lennox, Jahresber. f. 1861, 652 und Reboul, Jahresber. f. 1862, 442.

Lösung ein krystallinisches Salz $(C_5H_3O_3)_2Pb$, H_2O, Silbersalz einen sich schnell schwärzenden Niederschlag. Die Säure nimmt Brom auf unter Bildung von Mucobromsäure und einer in gelblichen Blättchen krystallisirenden Verbindung.

E. Kachel und R. Fittig (1) haben die Untersuchung von Barringer und Fittig (2) über die *Sorbinsäure* fortgesetzt. Eine aufgefundene vortheilhaftere Darstellungsweise (3) ihres *Tetrabromids* $C_6H_8Br_4O_2$ (= Tetrabromcapronsäure) gestattete ein genaueres Studium dieser Verbindung. Dieselbe wurde aufser in den früher beschriebenen Krystallen bisweilen auch in Drusen undurchsichtiger Nadeln erhalten. Sie bildet gut charakterisirte Salze. *Natriumsalz* $C_6H_7Br_4O_2Na + 2H_2O$. Scheidet sich aus einer warmen Lösung des Tetrabromids in concentrirter ätznatronfreier Lösung von kohlens. Natrium beim Abkühlen in prachtvollen silberglänzenden Blättchen ab. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in concentrirter Lösung von kohlens. Natrium. Das *Kaliumsalz* ist auch in kohlens. Kalium leicht löslich und daher schwer rein zu erhalten. Alkoholische Kalilauge fällt aus der alkoholischen Lösung des Tetrabromids Bromkalium. Das *Ammoniumsalz* bildet feine Nadeln. Das *Baryumsalz* $(C_6H_7Br_4O_2)_2Ba + 1^1/_2H_2O$ scheidet sich auf Zusatz von Chlorbaryum zur kalten concentrirten Lösung des Natriumsalzes in glänzenden Blättchen ab. Es kann nicht mit Baryumcarbonat aus dem Tetrabromid dargestellt werden, weil Zersetzung eintritt. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. *Calciumsalz* $(C_6H_7Br_4O_2)_2Ca + 7H_2O$, wie

(1) Ann. Chem. Pharm. **188**, 276. — (2) Jahresber. f. 1870, 674. — (3) Fein zerriebene Sorbinsäure (1 Mol.) wird mit dem zehnfachen Gewicht reinen Schwefelkohlenstoffs übergossen und allmählich Brom (2 Mol.) hinzugesetzt. Anfangs verschwindet dessen Farbe rasch und die noch ungelöste Sorbinsäure geht in Lösung, später langsamer. Nach 24 Stunden hat sich eine Krystallisation des Tetrabromids ausgeschieden. Durch Concentration gewinnt man aus der Mutterlauge eine zweite und den Rest als Natriumsalz durch Fällen mit concentrirter Sodalösung. Das Filtrat enthält dann noch kleine Mengen einer nadelförmigen, bei 184 bis 185° schmelzenden Säure vom Bromgehalt der *Monobromsorbinsäure* $C_6H_7BrO_2$.

das vorige dargestellt. Grofse silberglänzende Blätter. Schwerer löslich als das Baryumsalz. Mit Zinkvitriol giebt eine Lösung des Natriumsalzes Blättchen vom Aussehen des Baryumsalzes, mit Silbernitrat und Bleiacetat weifse amorphe Niederschläge, mit Kupfervitriol einen blafsblauen, in viel Wasser löslichen. — Führt man die oben erwähnte Zersetzung des Sorbinsäure-Tetrabromids durch Kochen mit Wasser und überschüssigem kohlens. Baryum in einem Destillirapparate aus, so zeigt das Destillat den Geruch und alle Eigenschaften einer wässerigen Lösung von Acroleïn (bei nochmaliger Destillation des mit Chlorcalcium versetzten Destillats wurde dasselbe in Oeltropfen erhalten, die jedoch zur Analyse nicht ausreichten). Eine organische Säure bildet sich hierbei nicht. Eine ähnliche Zersetzung erleiden die neutralen Salze des Tetrabromids beim Kochen mit Wasser, jedoch nur theilweise, da die neben Brommetall entstehende Bromwasserstoffsäure den gröfsten Theil des Tetrabromids unverändert als bald erstarrendes Oel abscheidet. — Bei der Reduction des Tetrabromids mit Natriumamalgam entsteht *Hydrosorbinsäure* neben kleineren Mengen von Sorbinsäure, aber keine Capronsäure. — *Sorbinsäuredibromid* (= *Dibromhydrosorbinsäure*) $C_6H_8Br_2O_2$ wurde auf dieselbe Art wie das Tetrabromid erhalten (1). Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb ein dickes gelbes Oel, welches allmählich krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Benzin gereinigt. So dargestellt bildet das Dibromid kleine glänzende, bei 94 bis 95° schmelzende Krystallblättchen, leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Benzin, schwerer in kochendem Wasser. Es bildet Salze, die sich leicht zersetzen. Aus der alkoholischen Lösung fällt alkoholisches Kali Bromkalium. — Die *Hydrosorbinsäure* gab bei einer Wiederholung des Schmelzversuchs mit Kali als Producte normale Buttersäure und Essigsäure.

(1) Wohl unter Anwendung *eines* Mol. Brom, worüber die Beschreibung keinen Aufschlufs giebt.

Kachel und Fittig sprechen sich gegen ihre Identität mit Aethylcrotonsäure, aber für die Möglichkeit ihrer Identität mit Brenzterebinsäure aus (1). Die Sorbinsäure selbst wird von schmelzendem Kali schwieriger und unter Bildung harziger Producte zersetzt.

Schon Frankland und Duppa (2) hatten gefunden, dafs die aus der Diäthoxalsäure entstehende *Aethylcrotonsäure* beim Schmelzen mit Kalihydrat in Buttersäure und Essigsäure zerfällt. W. Petrieff (3) erkannte nun bei der Wiederholung dieses Versuchs die entstandene Buttersäure an dem Krystallwassergehalt (4) und den Löslichkeitsverhältnissen des Kalksalzes als *normale Buttersäure.* Diese Spaltung der Aethylcrotonsäure beweist von Neuem die Richtigkeit der aus ihrer Bildungsweise abgeleiteten Formel $\begin{matrix} CH_3\text{-}CH_2 \\ CH_3\text{-}CH \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CO_2H$. Petrieff giebt eine Uebersicht der fünf andern theoretisch denkbaren Säuren $C_6H_{10}O_2$, welche bei der Oxydation Essigsäure und Buttersäure oder Isobuttersäure geben müssen. Eine derselben ist die Pyroterebinsäure (siehe den folgenden Artikel), eine andere vielleicht die Hydrosorbinsäure von Fittig (5).

W. C. Williams (6) hat die durch Oxydation des Terpentinöls mit Salpetersäure entstehende Terebinsäure und deren Destillationsproduct, die Pyroterebinsäure, besonders mit Rücksicht auf die als Spaltungsproduct der letzteren auftretende Buttersäure genauer untersucht. Der Schmelzpunkt der reinen *Terebinsäure* (7) lag bei 175°. Die schon von Svanberg und

(1) Nach der Untersuchung von Williams (dies. Ber. S. 607) fällt diese Möglichkeit natürlich fort. — (2) Jahresber. f. 1865, 383. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1098. — (4) Derselbe betrug 1 Mol., jedoch erhielt Petrieff aus den Mutterlaugen ein Salz mit 27·7 Proc. Wasser (annähernd = 4 Mol.), welche beim Liegen an der Luft bis auf 15·2 Proc. (2 Mol. = 14·4 Proc.) entwichen. (So erklärt sich wohl auch die abweichende Angabe von Linnemann, Jahresber. f. 1871, 572.) — (5) Jahresber. f. 1870, 675. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1094. — (7) Zur Darstellung werden 200 g Terpentinöl allmählich mit 800 g Salpetersäure von 1·25 spec. Gewicht versetzt und auf 80°, nach beendigter Reaction dann noch 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt unter portions-

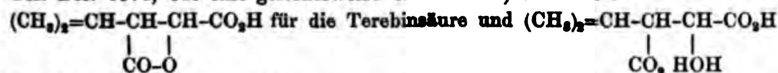
Eckmann (1) beobachtete Eigenthümlichkeit der Säure, aufser den terebins. Salzen $C_7H_9MO_4$ auch noch sog. *diaterebinsaure* $C_7H_{10}M_2O_5$ zu bilden, wurde durch Darstellung der Salze $(C_7H_9O_4)_2Ba + 2H_2O$ und $C_7H_9AgO_4$ resp. $C_7H_{10}BaO_5 + 3H_2O$ und $C_7H_{10}Ag_2O_5$ bestätigt; die ersteren beiden wurden vermittelst der entsprechenden Carbonate erhalten, das diaterebins. Baryum mit Barythydrat und aus diesem das entsprechende Silbersalz. Die Mutterlauge des terebins. Silbers enthielt aufserdem noch ein Salz $C_7H_9AgO_4 + C_7H_{12}O_5$. — Durch Destillation der Terebinsäure wurde *Pyroterebinsäure* in fast theoretischer Menge erhalten. Sie siedete bei 210°, das *Silbersalz*, aus dem Ammonsalz dargestellt, besafs die Formel $C_6H_9AgO_2$, das leicht lösliche, in Blättchen krystallisirte *Baryumsalz* $(C_6H_9O_2)_2Ba + 5H_2O$. Mit Brom verbindet sie sich zu schwierig krystallisirender *Dibromcapronsäure* $C_6H_{10}Br_2O_2$, welche durch Natriumamalgam wieder in Pyroterebinsäure, aber nicht in Capronsäure übergeht. Dagegen gab Pyroterebinsäure mit starker Jodwasserstoffsäure eine flüchtige Säure, deren Silbersalz der Formel $C_6H_{11}AgO_2$ entsprach. Durch Schmelzen mit Kali wurde Essigsäure und *Isobuttersäure* (das Kalksalz enthielt $5H_2O$ (2)) erhalten, durch Salpetersäure neben letzterer Oxalsäure. Hieraus ergiebt sich für die Pyroterebinsäure die Formel $(CH_3)_2CH\text{-}CH{=}CH\text{-}CO_2H$. In der einbasischen Terebinsäure könnte man neben einem Wasserrest entweder die Aldehydgruppe COH oder das Carbonyl der Acetone -CO- annehmen. Beide Annahmen würden den Austritt von CO_2 erklären, aber nicht die Bildung der diaterebins. Salze, auch spricht gegen beide das Verhalten gegen Phosphorchlorid (und gegen die erstere aufser der Bildungsweise der Terebinsäure

weisem Zusatz von Salpetersäure von 1·4 spec. Gewicht bis zur Oxydation des anfangs gebildeten Harzes, dann auf $^1/_3$ eingedampft, Wasser zugesetzt, von dem hierdurch entstehenden Niederschlage (der *keine* Terephtalsäure enthielt) getrennt und weiter zur Krystallisation verdampft. — (1) Jahresber. f. 1855, 650. — (2) Diefs folgt wenigstens aus der Wasserbestimmung, welche 29·6 Proc. ergab (berechnet 29·6), während im Original „4 Mol." steht (berechnet 25·2).

auch ihr Verhalten gegen Silberoxyd, welches dadurch nicht reducirt wird). Phosphorchlorid giebt nämlich unter Abspaltung von Phosphorchlorür das Chlorid einer *Monochlorterebinsäure* $C_7H_9ClO_4$ (leicht löslicher, bei 189·5 bis 190° schmelzender Krystalle), die ein *Bleisalz* $(C_7H_8ClO_4)_2Pb + 3 H_2O$ und beim Kochen mit Barythydrat ein dem diaterebinsauren entsprechendes *Barytsalz* $C_7H_9ClBaO_5 + H_2O$ bildet (1).

A. Franchimont (2) theilte Seine (3) Untersuchung über *Heptylsäure* ausführlicher mit. C. Schorlemmer (4) bemerkt hierzu, dafs die von Ihm mit der Heptylsäure aus Heptan (5) verglichene und für identisch erklärte Oenanthylsäure nicht aus Ricinusöl mit Salpetersäure, sondern durch Oxydation von reinem Oenanthol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure dargestellt worden, demgemäfs als ein reiner Körper anzusehen war. H. Grimshaw und C. Schlorlemmer (6) haben dann die letztere Säure einer genaueren Untersuchung unterzogen und auch noch einige Eigenschaften der Säure aus Heptan festgestellt. Die erhaltenen Resultate theilen wir in nachstehender Tabelle mit. Das angewandte Oenanthol (300 g) siedete bei 150 bis 160° (reines Oenanthol siedet bei 154° — Quecksilberfaden ganz im Dampf); es wurde allmählich in eine Mischung von (300 g) Kaliumdichromat, (450 g) Schwefelsäure und (900 g) Wasser eingetragen. Die Reinigung der Säure geschah durch wiederholtes Trocknen mit Phosphorsäureanhydrid und fractionirte Destillation.

(1) Mir scheint das Verhalten der Terebinsäure am besten durch die (wie ich erst bei der Correctur bemerke auch schon von Fittig, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 649 fast gleicherweise construirten) Formeln :



für die Diaterebinsäure erklärt werden zu können, nach welchen diese Säuren in derselben Beziehung zu einander stehen würden, wie die Paraconsäure zur Itamalsäure oder die Aconsäure zur Oxyitaconsäure (vgl. Swarts, dieser Bericht S. 585). *S.* — (2) Ann. Chem. Pharm. **165**, 237. — (3) Jahresber. f. 1872, 529. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 58. — (5) Jahresber. f. 1871, 369. — (6) Ann. Chem. Pharm. **170**, 137: Chem. Soc. J. [2] **11**, 1673; Lond. R. Soc. Proc. **21**, 293; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 596.

	Säure aus Oenanthol	Säure aus Heptan
Freie Säure	Siedet unter 763 mm Druck bei 223 bis 224° (Faden ganz im Dampf). Schmilzt und erstarrt bei — 10·5°. Spec. Gew. Wasser von 4° = 1 {bei 0° : 0·9345; bei 8°·5 : 0·9278; bei 16° : 0·9208; bei 29° : 0·9110.	Erstarrt in einer Kältemischung nicht (wahrscheinlich in Folge von Verunreinigungen.). Spec. Gew. {bei 0° : 0·9359; bei 9° : 0·9348; bei 28° : 0·9235.
Aethyläther	Siedet unter 763 mm Druck bei 187 bis 188° (Faden ganz im Dampf). Spec. Gewicht bei 16° : 0·8735. Bei — 20° noch flüssig.	
Natriumsalz	Bei langsamer Abkühlung feine verzweigte Nadeln, bei schneller : Gallerte.	
Kaliumsalz	Durchsichtige Gallerte.	
Barymsalz	$(C_7H_{13}O_2)_2Ba$. Dünne Blättchen oder breite Nadeln. Löslichkeit bei 12° : 1·700 (1).	Besitzt dieselben Eigenschaften. Löslichkeit bei 12° : 1·774.
Calciumsalz	$(C_7H_{13}O_2)_2Ca$. Dünne flache Nadeln. Löslichkeit bei 8·5° : 0·9046.	Von gleicher Formel und gleichen Eigenschaften. Löslichkeit dieselbe.
Zinksalz	$(C_7H_{13}O_2)_2Zn$. Kleine Nadeln oder Prismen. Schmelzp. 130°.	
Bleisalz	$(C_7H_{13}O_2)_2Pb$. Weißer Niederschlag, zwischen 80 und 90° schmelzend oder (aus kochendem Wasser krystallisirt) rhombische Blättchen, bei 88 bis 96° schmelzend.	
Kupfersalz	$(C_7H_{13}O_2)_2Cu$. Fällt aus dem Natriumsalz als halbweiche, körnig werdende Masse; krystallisirt aus Alkohol in grünen Nadeln.	Niederschlag von gleichen Eigenschaften; scheidet sich aus der alkoholischen Lösung flüssig aus und trocknet zur amorphen Masse ein.
Silbersalz	Wollige Nädelchen.	

(1) Diese Zahlen bezeichnen die Quantität wasserfreien Salzes in g, welche in 100 cbcm der bei der angegebenen Temperatur gesättigten Lösung enthalten ist.

Grimshaw und Schorlemmer sprechen sich für die Identität beider Säuren aus, halten es jedoch für möglich, dafs sich die Säure von Franchimont optisch von der Oenanthylsäure unterscheidet. Ueber den durch Reduction des Oenanthols mit Natriumamalgam von Ihnen erhaltenen *normalen Heptylalkohol* ist schon auf S. 346 berichtet worden.

H. Grimshaw (1) erhielt durch Oxydation des aus Aethylamyl dargestellten primären Heptylalkohols (Isönanthylalkohol) eine von Ihm als *Isönanthylsäure* bezeichnete Säure $C_7H_{14}O_2$. Die mit Phosphorsäureanhydrid getrocknete Säure siedet bei 210 bis 213° und bildet eine farblose ölige Flüssigkeit, die einen sauren und unangenehmen Geruch besitzt. Das *Baryumsalz* schied sich beim Verdunsten der Lösung als amorphe Haut ab. Das *Calciumsalz* $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + 2H_2O$ krystallisirt beim Verdampfen der Lösung in gelinder Wärme in kleinen Nädelchen. Das *Silbersalz* $C_7H_{13}O_2 . Ag$ scheidet sich aus der heifsen Lösung als körniger oder flockiger Niederschlag aus. Beim freiwilligen Verdampfen der Lösung krystallisirt es in kleinen Nädelchen. — Eine mit der Isönanthylsäure isomere Säure hat C. Schorlemmer (2) durch Oxydation des aus Steinölheptan vom Siedep. 89·5 bis 90° erhaltenen primären Alkohols dargestellt. Sie siedet bei 209 bis 213°. Das *Baryumsalz* ist amorph. Das *Calciumsalz* schied sich beim Eindampfen der Lösung als amorphe Haut ab, aber beim freiwilligen Verdunsten krystallisirte es in langen durchsichtigen Nadeln oder Prismen aus. Das *Silbersalz* $C_7H_{13}O_2 . Ag$ wurde als flockig krystallinischer Niederschlag erhalten.

J. Kachler (3) hat die zuerst von Hlasiwetz und Grabowski (4) durch Schmelzen von Camphersäure mit Kali erhaltene *Pimelinsäure* eingehender untersucht. Die Darstellung geschah genau nach den genannten Autoren, deren Angaben

(1) In der S. 345 mitgetheilten Abhandlung. — (2) In der S. 343 mitgetheilten Abhandlung. — (3) Ann. Chem. Pharm. **169**, 168. — (4) Jahresber. f. 1867, 476.

bezüglich der Löslichkeit und des Schmelzpunktes der Säure bestätigt wurden. Einmal wurde sie in gut ausgebildeten Krystallen erhalten, welche nach den Messungen von Ditscheiner dem triklinen System angehören (a : b : c = 1 : 0·64591 : 0·61433; xy = 73°22′, xz = 82°46′, yz = 98°5′). *Ammonsalz*, im Vacuum getrocknet $C_7H_{10}(NH_4)_2O_4$. Sehr lösliche, hygroskopische, leicht schmelzbare Blättchen. *Natriumsalz*, bei 130° getrocknet $C_7H_{10}Na_2O_4$. Sehr lösliche krystallinische Salzmasse. Das *Calciumsalz* fällt beim Kochen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorcalcium und ist schon von Hlasiwetz und Grabowski beschrieben. Das *Baryumsalz* ist sehr löslich und kann daher nicht wie das Calciumsalz erhalten werden. Die mit Aetzbaryt gesättigte Lösung der Säure trocknet im Vacuum zu einer schaumigen, leichten, voluminösen Masse ein. Bei 200° getrocknet $C_7H_{10}BaO_4$. Das *Magnesiumsalz* bleibt beim Eindampfen seiner Lösung als Syrup zurück, der im Vacuum zu einer rissigen, auch in Weingeist löslichen Masse eintrocknet. Bei 180° getrocknet $C_7H_{10}MgO_4$. Das *Kupfersalz*, bei 160° getrocknet $C_7H_{10}CuO_4$, fällt als spangrüner Niederschlag beim Zusatz von Kupfersulfat zur Lösung des Ammonsalzes. Weiſse Niederschlage in letzterer bewirken Bleiacetat, Wismuthnitrat (im Ueberschuſs löslich) und Thonerdesalze. Eisenoxydsalze geben einen dunkel fleischfarbenen Niederschlag. Keine Fällung bewirken Salze des Mangans, Eisenoxyduls, Zinks, Kobalts, Nickels, Chroms, Cadmiums, Quecksilberoxyduls und Quecksilberchlorid. *Pimelinsäureäthyläther* $C_7H_{10}(C_2H_5)_2O_4$ entsteht bei Einwirkung von Salzsäuregas auf die alkoholische Lösung der Säure und bildet ein obstartig riechendes, bei 236 bis 240° siedendes Oel. *Pimelinsäureanhydrid* $C_7H_{10}O_3$, durch Destillation der Säure dargestellt, bildet ein dickliches, bei 245 bis 250° unzersetzt siedendes Oel, das durch Kochen mit verdünnten Alkalien leicht in das Hydrat zurückgeht. — Phosphorchlorid wirkt heftig auf die Säure ein. Nach dem Uebergehen des Phosphoroxychlorids destillirt bei 210°, aber unter einiger Zersetzung, das *Chlorid der Pimelinsäure*, dessen Analyse genügend zu der Formel $C_7H_{10}Cl_2O_2$ stimmt.

Brom bei Gegenwart von Wasser wirkt bei 130° zerstörend auf Pimelinsäure ein; mit trockenem Brom vereinigt sich dieselbe bei 110° unter Bildung von viel Bromwasserstoff zu einem gelben Syrup, der aber auf keine Weise krystallisirt zu erhalten ist und beim Schmelzen mit Kali wieder Pimelinsäure neben Buttersäure giebt. Letztere entsteht auch beim Schmelzen von Pimelinsäure mit Kali und hierdurch ist wahrscheinlich das constante Auftreten von Fettsäuren bei der Darstellung der Pimelinsäure aus Camphersäure, die sich übrigens durch die Gleichung :



$$C_{10}H_{16}O_4 + O_4 = C_7H_{12}O_4 + C_2H_4O_2 + CO_2$$

veranschaulichen läfst, zu erklären. Die schon von Hlasiwetz und Grabowski bei dieser Reaction beobachtete syrupartige saure Masse, der Sie die Formel $C_{10}H_{16}O_5$ geben, ist wahrscheinlich ein Gemenge von Camphersäure, Pimelinsäure und Fettsäuren. Schliefslich giebt Kachler eine tabellarische Uebersicht der in der Literatur über Pimelinsäure enthaltenen Angaben, aus welcher hervorgeht, dafs die aus der Camphersäure darstellbare Säure mit keiner der bis dahin für $C_7H_{12}O_4$ gehaltenen Substanzen identisch ist; die Behauptung von Arppe (1), dafs alle diese letzteren nur Gemenge vornehmlich von Adipinsäure und Bernsteinsäure gewesen seien, findet hierdurch eine Stütze.

E. Mylius (2) hat die Einwirkung der Salpetersäure auf das dem Campher isomere oder wahrscheinlich polymere *Caryophyllin* (3) untersucht. Trägt man dasselbe allmählich in abgekühlte rauchende Salpetersäure ein, so beginnt bei einem gewissen Concentrationsgrade eine Ausscheidung weifser, büschelförmig vereinigter Nadeln, welche bald die ganze Flüssigkeit erfüllen. Die so erhaltene *Caryophyllinsäure* besafs nach der Reinigung die Zusammensetzung $C_{20}H_{32}O_6$ ($= C_{20}H_{32}O_2 + O_4$) oder vielleicht $C_{20}H_{30}O_6$. Sie löst sich sehr schwer in Wasser,

(1) Jahresber. f. 1864, 377. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1058. — (3) *Reines* Caryophyllin ist nach Mylius in Alkalien vollständig unlöslich; die übrigen Eigenschaften zeigten sich übereinstimmend mit früheren Angaben.

leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, ist jedoch aus keinem dieser Lösungsmittel, sondern einzig und allein aus rauchender Salpetersäure in Krystallen zu erhalten. In Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe, die Lösungen schäumen wie Seifenwasser. Ein bestimmter Schmelzpunkt war nicht zu beobachten, bei etwa 205° trat Zusammensintern ein. *Caryophyllins. Natron* $C_{20}H_{30}Na_2O_6$ wird durch Verdampfen der alkoholischen Lösung als zusammenballendes, leicht bewegliches Pulver erhalten. *Caryophyllins. Silberoxyd* $C_{20}H_{30}Ag_2O_6$ bildet, aus der Lösung des vorigen durch Silbernitrat gefällt, ein amorphes gelbes, beim Trocknen sich bräunendes Pulver. *Caryophyllins. Baryt* bei 100° $C_{20}H_{30}BaO_6 + 1^1/_2 H_2O$. Durch Fällen des Natronsalzes mit Chlorbaryum. Gelbes, beim Erwärmen oder Reiben aufserordentlich elektrisches Pulver.

Nach F. Baumstark (1) bildet der *Cholsäureäthyläther* $C_{24}H_{39}(C_2H_5)O_5$ im Widerspruch mit den Angaben von Hoppe-Seyler (2) ein colophoniumartiges Harz, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Natronlauge auf 120° erhitzt liefert er chols. Salz und Aethylalkohol, mit weingeistigem Ammoniak auf 120° erhitzt *Cholamid* $C_{24}H_{39}O_4 . NH_2$ (Hoppe-Seyler erhielt so chols. Ammonium), eine harzige, in Wasser unlösliche, in Säuren ziemlich leicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Masse, welche auch beim Erhitzen des chols. Ammoniums, bis kein Wasser mehr austritt, entsteht. Durch Erhitzen des Cholsäureäthers mit Aethylchlorid beziehungsweise Acetylchlorid konnte Aethyl nicht, Acetyl nur einmal eingeführt werden, dagegen wurde mit Benzoylchlorid *Cholsäurebenzoyläthyläther* $C_{24}H_{38}(C_2H_5)(C_7H_5O)O_5$ als harzige Masse erhalten. Baumstark schliefst hieraus, dafs die Cholsäure eine zweiatomig-einbasische Säure ist, und aus weiteren, noch nicht abgeschlossenen Versuchen, dafs die *Choloïdinsäure* der Dilactylsäure, das Product der trockenen Destillation der Cholsäure dem Lactid entspricht.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1185. — (2) Jahresber. f. 1863, 652.

E. Reeb (1) empfiehlt zur Bereitung von Linimenten die Anwendung des neutralen oder sauren *stearins. Natrons.* Dasselbe löst sich in siedendem Alkohol von 95° und erstarrt beim Abkühlen zu einer durchsichtigen Gallerte, jedoch nur, wenn die relative Menge des Stearates nicht zu grofs ist, in welchem Falle die Masse trübe und krystallinisch wird. Eine in der Wärme hergestellte Lösung von stearins. Natron in Glycerin hat ähnliche Eigenschaften und besitzt vor der alkoholischen Lösung den Vorzug, die Haut nicht anzugreifen.

Ein Correspondent des American Journal of Pharm. theilt (2) folgende Methode zur Darstellung *reiner Oelsäure* mit. Mandelöl wird mit Kali *vollständig* verseift, die Seife mit Weinsäure zersetzt, die Säure sorgfältig ausgewaschen, dann auf dem Wasserbade mit dem halben Gewicht fein gepulverter Bleiglätte mehrere Stunden erhitzt. Das Product wird nach dem Abkühlen mit dem 3fachen Volum Aether behandelt, die klare ätherische Lösung decantirt, der Rückstand nochmals mit Aether ausgezogen. Die ätherischen Lösungen werden nun mit einem Ueberschufs verdünnter Salzsäure heftig geschüttelt, die Aetherschicht abgehoben, gewaschen und abdestillirt. Die so erhaltene Säure wird zur Entfernung noch beigemischter Oxyölsäure in Ammoniak gelöst, mit Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag getrocknet und aus siedendem Alkohol krystallisirt, wobei reiner öls. Baryt erhalten wird. Derselbe wird unter Abschlufs der Luft mit siedender wässeriger Weinsäurelösung zersetzt und die in Freiheit gesetzte Säure ausgewaschen. Die so erhaltene Oelsäure ist fast farblos. Sie löst Quecksilberoxyd und Morphin zu klaren, je nach der Concentration (5 bis 20 Proc.) mehr oder weniger gefärbten Lösungen, doch müssen dieselben in verschlossenen, vorher mit sauerstofffreier Luft oder Wasserstoff gefüllten Gefäfsen hergestellt werden.

(1) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 885 aus „L'Union Pharmaceutique" **14**, 68. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 785.

Ch. Rice (1) fand, dafs beim Auflösen von Quecksilber in roher käuflicher *Oelsäure* stets partielle Reduction eintritt und zwar um so stärker, je höher die angewandte Temperatur ist. Man erwärmt daher, nachdem man den gröfsten Theil der in der Oelsäure noch enthaltenen festen Fettsäuren durch Abkühlen auf 40 bis 50° F. und Abpressen entfernt hat, mit dem Quecksilberoxyd am besten auf einem Wasserbade, so dafs die Temperatur 200° F. nicht übersteigt. Er giebt eine Vorschrift zur Bereitung des officinellen, Morphin enthaltenden Präparates.

Aromatische Säuren.

W. Weith (2) hat gefunden, dafs Seine (3) Methode zur Darstellung der Nitrile durch Entschwefeln der Senföle mittelst Kupferpulver sehr geeignet ist zur *Synthese aromatischer Säuren.* Beim Erhitzen von Pseudotolylsenföl (aus Pseudotoluidin) mit Kupferstaub trat die Reaction schon unterhalb 200° ein. Nach einstündigem Erhitzen im Oelbade unter Rückflufs wurde abdestillirt. Das noch einmal über Kupfer rectificirte Destillat war schwefelfrei, besafs den Geruch des Benzonitrils und siedete bei 203 bis 204° (4). Die Zersetzung desselben durch alkoholisches Kali verlief schwierig und lieferte als Hauptproduct ein braunes, krystallinisch erstarrendes Oel, aus welchem durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser sehr lange feine Nadeln von der Zusammensetzung des *Orthotoluylamids* erhalten wurden. Dasselbe schmolz bei 138° und zeigte sich wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, in Weingeist und in Aether; beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180 bis 200° lieferte es quantitativ *Orthotoluylsäure.* Leichter gelang die Verseifung des Nitrils durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200°. Die

(1) Pharm. J. Trans. [3] 3, 582 aus „American Journ. of Pharm.“ — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 418. — (3) Dieser Bericht, Senföle. — (4) Gleichzeitig entsteht bei dieser Reaction ein hochsiedender, in feinen Nadeln krystallisirender Körper.

so erhaltene, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte Säure zeigte alle Eigenschaften der *Orthotoluylsäure*. Sie schmolz bei 102°, die aus ihr dargestellte Nitrosäure bei 145°. Das *Calciumsalz* besafs die Formel $(C_8H_7O_2)_2Ca + 2 H_2O$. Durch ein Chromsäuregemisch wurde sie vollständig verbrannt. — Aus Paratolylsenföl (aus krystallisirtem Toluidin dargestellt) wurde auf gleiche Art *Paratoluylsäure* erhalten, welche bei 177° schmolz und ein *Calciumsalz* $(C_8H_7O_2)_2Ca + 3 H_2O$ gab. Weith fand überdiefs, dafs auch Sulfocarbanilid und in weit reichlicherer Menge Paratolylsulfoharnstoff bei rascher Destillation mit Kupferpulver zum Theil in die entsprechenden Nitrile zerfielen, aus welchen dann die zugehörigen Säuren durch Verseifung mit Salzsäure erhalten werden konnten.

V. v. Richter (1) hat beobachtet, dafs beim Schmelzen von benzoës. Kali mit ameisens. Natron (am besten im Verhältnifs von 1 : 2) *Isophtalsäure* neben kleineren Mengen von *Terephtalsäure* entsteht. Er sieht hierdurch die Berechtigung der Auffassung von V. Meyer, nach welcher bei der Bildung von Isophtalsäure durch Schmelzen von brom- oder sulfobenzoës. Salz mit ameisens. Natron (2) die Carboxylgruppe direct an die Stelle des Broms oder der Sulfogruppe tritt, in Frage gestellt und ist der Ansicht, dafs man die Entstehung der Isophtalsäure bei der Meyer'schen Reaction auch durch eine zunächst stattfindende Restitution von Benzoësäure (die bei der Brombenzoësäure zweifellos stattfinde und nach Meyer's eigenen Resultaten auch bei der Sulfobenzoësäure) erklären könne. Die hieraus sich ergebende Folgerung, dafs dann auch aus der Brombenzoësäure ein Gemisch von Iso- und Terephtalsäure erhalten werden müsse, fand Richter durch den Versuch bestätigt, verwahrt sich aber gegen die Annahme, als ob nicht unter gewissen Umständen sowohl aus der Benzoësäure wie aus Brombenzoësäure *reine* Isophtalsäure (wie sie V. Meyer erhielt) entstehen könne. Er erörtert im Anschlufs hieran die

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 876 u. 879. — (2) Jahresber. f. 1870, 683.

Isomeriefrage der Benzolderivate. — V. Meyer (1) hat zur Widerlegung der Deductionen Richter's eine Reihe von Versuchen angestellt, aus welchen Er folgende Schlüsse zieht : 1) bei Einwirkung von ameisens. Natron auf sulfobenzoës. Kali nach Seiner Methode entstehe keine Terephtalsäure; 2) sulfobenzoës. Kali wird durch ameisens. Natron in schwefligs. und isophtals. Salz umgewandelt bei einer Temperatur und Zeitdauer der Reaction, bei welcher benzoës. Kali mit ameisens. Natron noch keine Spur einer Dicarbonsäure liefert. Die bei Seiner Reaction entstehende Isophtalsäure könne daher nicht regenerirter Benzoësäure entstammen. Die Versuche mit Brombenzoësäure hat V. Meyer nicht wiederholt, hält aber auch für diese dieselbe Schlufsfolgerung namentlich auch deshalb für gültig, weil Chlorsalylsäure und Chlorbenzoësäure beim Schmelzen mit ameisens. Natron sehr grofse Mengen von Benzoësäure regeneriren und dabei keine oder höchstens minimale Spuren mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger Säure erzeugen; Er will indessen nicht bezweifeln, dafs aus Brombenzoësäure unter Umständen auch kleine Mengen von Terephtalsäure erhalten werden mögen. — Conrad (2) fand nach einer Mittheilung von Wislicenus, dafs durch Erhitzen von benzoës. Natron bis zur Verkohlung allein schon Tere- und Isophtalsäure entsteht, woraus zu schliefsen sei, dafs die Beobachtungen v. Richter's mit der Reaction von V. Meyer nichts zu thun haben. — V. Meyer knüpft an die Darlegung Seiner Versuche Betrachtungen über die Isomerieen in der Benzoëreihe, in denen Er besonders hervorhebt, dafs die aus Seinen Synthesen sich ergebenden Schlufsfolgerungen eine vollkommene Bestätigung durch die inzwischen aufgefundenen drei Uebergänge von Gliedern der Salicylreihe zu Fittig's Orthotoluylsäure (Reihe der Phtalsäure) gefunden haben, nämlich 1) die Ueberführung der Orthotoluolsulfosäure in Orthotoluylsäure (Fittig und Ram-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1146 u. 1155; N. Arch. ph. nat. 48, 51. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1395.

say (1)); 2) die Ueberführung des Orthobromtoluols in Orthotoluylsäure (Hübner und Jannasch (2); es liege für Ihn kein Grund vor, an der Angabe Derselben, die erhaltene Säure sei Orthotoluylsäure gewesen, zu zweifeln, wie es Richter thue); 3) die von Weith nach Seiner (3) Methode bewirkte Ueberführung von Pseudotoluidin in Orthotoluylsäure. — V. v. Richter (4) hält in einer Replik im Allgemeinen an Seiner Ansicht fest. Dem von Hübner und Jannasch aufgefundenen Uebergange könne Er keine Beweiskraft zugestehen, da gerade der von Denselben für Ihre Säure angegebene Schmelzpunkt (104 bis 105°) darauf schliefsen lasse, dafs sie Iso- und nicht Orthotoluylsäure sei. Unter nochmaliger Hinweisung auf Seine (5) abweichenden Resultate hebt Er die noch bestehende Unsicherheit in der Ortsbestimmung der Benzolderivate hervor.

P. Guichard (6) beobachtete die Bildung grofser Krystalle von *Benzoësäure* in Schwefelkohlenstoff, welcher längere Zeit und bei wechselnder Temperatur mit Benzoë in Berührung gewesen war.

Nach J. L. Phipson (7) erhält man durch gelindes Erwärmen von *Benzoësäure* oder *Salicylsäure* (3 Aeq.) mit Glycose (1 Aeq.) und einem Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure eine schön blutrothe Mischung, die nach einiger Zeit braun und dann schwarz wird. Hippursäure mit Glycose und Schwefelsäure giebt eine braune Flüssigkeit, welche bald schwarz wird und reichliche Mengen eines Gases entwickelt, welches Kohlenoxyd zu sein scheint.

Paternò und Oglialoro (8) haben aus *Orthonitrobenzoësäure* (?) bei Behandlung mit Cyankalium nach der Methode von Richter (9) *Terephtalsäure* erhalten.

(1) Jahresber. f. 1872, 558. — (2) Jahresber. f. 1872, 366. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 616. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1348. — (5) Jahresber. f. 1872, 354. — (6) Bull. soc. chim. [2] **19**, 351. — (7) Chem. News **28**, 13; Dingl. pol. J. **210**, 476. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1203 (Corresp.). Welche Nitrobenzoësäure angewendet wurde, ist nicht zu ersehen. — (9) Jahresber. f. 1871, 481.

Nach H. Hübner und F. Beute (1) krystallisirt das *Baryumsalz der Parachlorbenzoësäure* $(C_6H_4Cl.CO_2)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$ in farblosen glänzenden kleinen, leicht löslichen Blättchen.

Pfeifer untersuchte nach einer Mittheilung von A. Claus (2) das durch Behandlung von Benzoësäure mit Salzsäure und chlors. Kali im zerstreuten Licht entstehende Gemisch von Mono- und Dichlorbenzoësäure. Die Säuren wurden durch ihre Baryumsalze getrennt. Die so erhaltene *Dichlorbenzoësäure* bildete feine, weiche, seideglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 156°. Sie ist unzersetzt sublimirbar, mit Wasserdämpfen etwas flüchtig und schmilzt im reinen Zustande nicht unter Wasser. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser (in 1257 Thln. von 28°). Das *Baryumsalz* $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Ba + 3 H_2O$ krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, die sich (wasserfrei) in 12·5 Th. Wasser von 28° lösen, das *Calciumsalz* $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Ca + 2 H_2O$ in feinen concentrisch gruppirten Nadeln. Die Säure scheint also von der Dichlorbenzoësäure von Otto (3) und von Beilstein und Kuhlberg (4) verschieden zu sein.

H. Kolbe (5) kündigte an, dafs es Ihm gelungen sei, Seine und Lautemann's (6) Methode zur Darstellung von *Salicylsäure* aus Phenol und Kohlensäure so zu vervollkommnen, dafs man die Salicylsäure jetzt leicht und mit geringem Kostenaufwande gewinnen könne. Das käufliche flüssige Phenol ist, wie Kolbe bei dieser Gelegenheit bemerkt, oft sehr reich an einem bei etwa 192° siedenden *Isokresol* und scheint aufserdem ein isomeres *Isophenol* zu enthalten, das sich weniger leicht mit Basen zu krystallisirbaren Verbindungen vereinigt, als das gewöhnliche. — In einer zweiten Notiz (7) theilt Kolbe mit, dafs man bei Anwendung von *Kalium* statt *Natrium* bei demselben Verfahren statt Salicylsäure *Paraoxybenzoësäure* erhalte.

(1) In der S. 356 angeführten Abhandlung. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 721. — (3) Jahresber. f. 1862, 255. — (4) Jahresber. f. 1869, 553. — (5) J. pr. Chem. [2] **8**, 41. — (6) Jahresber. f. 1860, 291. — (7) J. pr. Chem. [2] **8**, 336.

Ist das Kalium natriumhaltig, so enthält auch die entstandene Paraoxybenzoësäure etwas Salicylsäure, von der man sie nach Entfernung des Krystallwassers leicht durch Ausziehen mit siedendem Chloroform befreit, worin Salicylsäure sehr leicht, Paraoxybenzoësäure nur wenig löslich ist.

H. Hübner und O. Brenken (1) erhielten durch Einwirkung von Chlor auf in Schwefelkohlenstoff gelöste Salicylsäure eine in kleinen weifsen Nadeln krystallisirende *Chlorsalicylsäure* vom Schmelzp. 172·5°. Das *Baryumsalz* $(C_6H_3Cl(OH)CO_2)_2Ba + 3H_2O$ bildet kleine perlmutterglänzende Nadeln, in heifsem und kaltem Wasser sowie in Alkohol leicht löslich. Es verliert sein Krystallwasser bei 130°, wird bei 150° braun und verkohlt unter Erglühen bei 180°. Das *Bleisalz* ist ein schweres krystallinisches Pulver, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem, das *Kupfersalz* in graugrüner amorpher Niederschlag, das *Silbersalz* ein weifser, am Lichte sich schwärzender Niederschlag, der sich in viel kochendem Wasser löst. Die letzten drei Salze sind wasserfrei.

H. Hübner und G. Weifs (2) stellten durch Erwärmen von Chlorbenzoësäure (3) mit rauchender Salpetersäure eine bei 136° schmelzende *Metachlororthonitrobenzoësäure* $C_6H_3Cl(NO_2)CO_2H$ dar. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wurde daraus *Metachlororthoamidobenzoësäure* $C_6H_3Cl(NH_2)CO_2H$ in langen, farblosen, sehr schwer löslichen Nadeln vom Schmelzp. 148° erhalten und durch Behandlung dieser mit salpetriger Säure eine *Metachlororthoxybenzoësäure* $C_6H_3Cl(OH)CO_2H$, welche sich mit der Chlorsalicylsäure (s. d. vor. Artikel) identisch erwies. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blauroth gefärbt.

P. Weselsky (4) zeigte an, dafs Er nach der Jodirungsmethode von Hlasiwetz und Ihm (5) bereits dargestellt und analysirt habe: Monojod-, Dijod- und Mononitromonojodoxy-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 174. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 175. — (3) Dieselbe war durch Erhitzen von Benzoësäure (7 g) mit Braunstein (4 g) und rauchender Salzsäure (40 g) auf 150° dargestellt. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 176. — (5) Jahresber. f. 1872, 547.

benzoësäure, Monojod-, Dijod-, Tetrajod- und Mononitromonojodparaoxybenzoësäure, Monojod-, Dijod- und Mononitromonojodsalicylsäure, ferner eine Reihe jodirter Phenole.

Anthraflavon nennen L. Barth und C. Senhofer (1) ein Anthracenderivat, welches Sie aus der *Oxybenzoësäure* durch Wasserentziehung auf ähnliche Art erhalten haben, wie das Anthrachryson (2) aus Dioxybenzoësäure. Es entsteht in geringer Menge bei der Destillation der Oxybenzoësäure (3) und kann aus dem gelb gefärbten Destillat entweder durch Behandlung mit viel warmem Wasser, wobei es ungelöst bleibt oder sich beim Erkalten ausscheidet, oder durch Behandlung der wässerigen Lösung mit Thierkohle und Extraction der letzteren mit Aether gewonnen werden; in gröfserer durch Erhitzen von Oxybenzoësäure mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (9 Th. Säure auf 1 Th. Wasser) auf 180 bis 200°, obwohl auch hierbei das Hauptproduct ein anderes ist (Sulfooxybenzoësäure). Letztere bleibt beim Eingiefsen des Röhreninhalts in Wasser gelöst, während sich das rohe Anthraflavon als dunkelgrün gefärbter Niederschlag ausscheidet. Nach der Reinigung durch Binden an Baryt, Kochen mit Thierkohle, Fällen durch Salzsäure und Behandeln der ätherischen Lösung mit Thierkohle stellt das *Anthraflavon* gelbe verfilzte mikroskopische Nadeln, aus Alkohol, in dem es leichter löslich ist, krystallisirt, makroskopische verworrene Krystallaggregate dar. In Wasser ist es fast, in verdünnter Salzsäure ganz unlöslich. Beim Erhitzen bleibt es bis 300° unverändert und sublimirt dann; das Sublimat, schnell erhitzt, schmilzt bei etwa 302°. In Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe und fällt durch Wasser unverändert heraus, in Alkalien und kohlens. Alkalien mit braunrother Farbe. Seine Formel ist $C_{14}H_8O_4$, also gleich der des Alizarin, und es entsteht nach der Gleichung :



$$2\,C_7H_6O_3 = 2\,H_2O + C_{14}H_8O_4.$$

(1) Ann. Chem. Pharm. 170, 100. — (2) Jahresber. f. 1872, 542. — (3) Ein Theil der Oxybenzoësäure wird hierbei in schönen, farblosen, oft über zolllangen Nadeln erhalten, die sich im Retortenhalse ansetzen.

Das Anthraflavon besitzt jedoch nicht das Färbevermögen des Alizarins, es färbt gebeizte Zeuge nur matt gelbroth (1). Das Anthraflavon besitzt schwach saure Eigenschaften, die Salze werden durch die Kohlensäure der Luft leicht zersetzt und sind daher schwer rein darzustellen. Das *Baryumsalz* $C_{14}H_6BaO_4 + 2H_2O$ (bei 130° getrocknet) wird durch Fällen einer Lösung des Ammonsalzes mit Chlorbaryum als braunrothes krystallinisches Pulver erhalten. Ein anderes Salz $C_{14}H_6BaO_4 + 5H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet) wird vermittelst Barythydrat erhalten und bildet hübsche glänzende braunrothe Nadeln. Das *Calciumsalz*, aus dem Ammonsalz mittelst Chlorcalcium erzeugt, ist ein gelbbrauner flockiger Niederschlag. Das *Kaliumsalz* $C_{14}H_6K_2O_4$ (bei 200°) wird durch Eintrocknen mit überschüssiger Lösung von Kaliumcarbonat im Vacuum und Ausziehen mit absolutem Alkohol als braunrothe sehr hygroskopische Masse erhalten, die aus mikroskopischen Nadeln besteht. Aehnlich ist das *Natriumsalz*. Silbernitrat fällt aus dem Ammonsalz einen flockigen braunrothen Niederschlag, Bleizucker aus der alkoholischen Lösung von Anthraflavon kaum einige Flocken, ammoniakalische Bleizuckerlösung einen stark basischen Niederschlag. Durch Erhitzen des Anthraflavons mit Acetylchlorid auf 120° entsteht das in farblosen Blättchen krystallisirende *Diacetylanthraflavon* $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert das Anthraflavon *Anthracen*. In schmelzendem Kali löst es sich mit intensiv blauvioletter Farbe, bei stärkerem Erhitzen geht die Farbe in Röthlichbraun über. Schliefslich entsteht als Hauptproduct *Paraoxybenzoësäure*. Durch Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. scheinen Nitroproducte zu entstehen. Natriumamalgam verändert des Anthraflavon nicht. Von der Chrysophansäure ist das Anthraflavon bestimmt verschieden; mehr Aehnlichkeit zeigt es mit dem Isalizarin von Rochleder (2), welches jedoch schon bei 230 bis 240° schmilzt.

(1) Auch das Anthrachryson vermag, wie Barth und Senhofer berichtigend erwähnen, keine rothe, krappähnliche Färbung hervorzubringen, sondern nur ein mattes Röthlichgelb. — (2) Jahresber. f. 1870, 878.

S. Gale (1) fand, dafs *Gallussäure* aus ihrer Lösung in Glycerin beim Verdünnen dieser Lösung mit einer gleichen Menge Wasser nach kurzer Zeit auskrystallisirt.

Aus der ausführlicheren Abhandlung von R. Fittig und W. Ramsay (2) über die *Toluylsäure* aus sog. Metatoluolsulfosäure (3) tragen wir hier berichtigend nach, dafs die Trennung des ortho- und paratoluyls. Kalks nicht durch verdünnten Alkohol, sondern, nach Abscheidung der gröfsten Menge des in Wasser schwerer löslichen paratoluyls. Salzes durch Umkrystallisiren aus Wasser, vermittelst Alkohol von 0·83 spec. Gew. ausgeführt wurde, in welchem das orthotoluyls. Salz schwerer löslich ist, so dafs die erste aus Alkohol erhaltene Krystallisation reines Orthosalz war. Sie fanden ferner, dafs die bei 102° schmelzende *Orthotoluylsäure* durch ein Chromsäureoxydationsgemisch vollständig verbrannt wurde. Die zum Vergleich mit der bei 145° schmelzenden Orthonitrotoluylsäure (deren Kalksalz 2 Mol. Wasser enthielt) aus Paratoluylsäure dargestellte *Paranitrotoluylsäure* bildete grofse, hellgelbe, rhomboëderähnliche Krystalle vom Schmelzp. 188 bis 189°, ihr *Barytsalz* farblose Nadeln von der Formel $(C_8H_6(NO_2)O_2)_2Ba + 4 H_2O$. Sie ist daher wahrscheinlich identisch mit Beilstein und Kreusler's (4) bei 191° und mit Ahrens' (5) bei 190° schmelzender Nitrotoluylsäure.

Auch die *Metatoluylsäure* aus Uvitinsäure von C. Böttinger (6) wurde von Diesem (7) einem Oxydationsversuch unterworfen und hierbei reine Isophtalsäure erhalten. Die Metatoluylsäure schmilzt nach zweimaliger Sublimation constant bei 109 bis 110°, ihr *Barytsalz* bildet kleine farblose, zu Drusen vereinigte Krystalle $(C_8H_7O_2)_2Ba + 7^1/_2 H_2O$ (lufttrocken; v. Richter (8) hatte in dem über Schwefelsäure getrockneten Salz nur 2 Mol. Krystallwasser gefunden).

(1) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 441. — (2) Ann. Chem. Pharm. **168**, 242. — (3) Jahresber. f. 1872, 558. — (4) Jahresber. f. 1866, 357. — (5) Jahresber. f. 1869, 572. — (6) Jahresber. f. 1872, 554. — (7) Ann. Chem. Pharm. **168**, 253. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 424.

R. Biedermann und W. A. Pike (1) stellten eine Kresotinsäure dar durch Eintragen von Natrium unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure in den bei etwa 203° siedenden Antheil eines von Grace Calvert in Manchester bezogenen Kresols. Die dick gewordene Masse, welche kein Natrium mehr aufnahm, gab an Wasser nur wenig Lösliches ab; durch Schütteln mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat und Fällen der Lösung mit Salzsäure wurde die *Kresotinsäure*, aber nur in geringer Menge, erhalten. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt bildete sie schöne glänzende Nadeln vom Schmelzp. 174°, deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid tief violett gefärbt wurde, besafs also nahezu die Eigenschaften der γ-Kresotinsäure von Engelhardt und Latschinoff (2). Das *Calcium*- und *Baryumsalz* sind sehr lösliche, schlecht krystallisirende wasserfreie Salze, das *Silbersalz* ein in heifsem Wasser lösliches Pulver. Bei der Zersetzung mit Methyljodid gab letzteres den *Kretosinsäuremethyläther* $C_9H_{10}O_3$, eine dem Gaultheriaöl ähnlich riechende Flüssigkeit vom Siedep. 236 bis 237°. Alkalien gaben mit demselben bei mäfsiger Temperatur eine compacte weifse Masse von *methylkresotins. Kalium*, das sich bei weiterem Erwärmen in Methylalkohol und Kresotinsäure zerlegte. Durch Einwirkung von Ammoniak entstand *Kresotinamid*. Durch Destillation von kresotins. mit ameisens. Kalk wurde nicht Kresotinsäurealdehyd, sondern nur Kresol erhalten.

O. Müller (3) hat das Verfahren zur Darstellung der *Mandelsäure* aus Bittermandelöl, Blausäure und Salzsäure, welches nur geringe Ausbeute liefert, mit Vortheil dahin abgeändert, dafs Er zuerst die Verbindung des Bittermandelöls mit Natriumhydrosulfit darstellt und diese durch Kochen mit Alkohol und Cyankalium zersetzt. Das nach der Gleichung:


$$C_6H_5 . CH(OH) . SO_3Na + KCN = C_6H_5 . CH(OH)CN + SO_3NaK$$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 328. — (2) Jahresber. f. 1869, 575. — (3) Arch. Pharm. [3] [illegible], 385.

entstehende Cyanür wurde nicht isolirt, sondern sogleich durch Behandlung mit Salzsäure in Mandelsäure übergeführt. Der bisher unbekannte Schmelzpunkt der Mandelsäure, welche durch Analyse der freien Säure und des Kupfersalzes identificirt wurde, liegt bei 115°.

Im vorigen Jahrgang (S. 419 Anm.) wurde die von A. de Aguiar (1) unter den Producten der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin aufgefundene *Nitrophtalsäure* nur kurz erwähnt. Zur Ergänzung diene das Folgende. Die Nitrophtalsäure wurde von den übrigen Producten mit Hülfe von Alkohol getrennt, in dem sie fast unbegrenzt löslich ist. Durch Auflösen des Abdampfungsrückstandes des Alkohols in der eben erforderlichen Menge siedenden Eisessigs und Abkühlen dieser Lösung wurde sie in schönen farblosen, bei 212° schmelzenden Krystallen erhalten. In Wasser ist sie wenig löslich, in Chloroform nur spurenweise; Eisessig löst bei 26° 7·5 Proc. Die Krystalle scheinen nach der Untersuchung von Costa dem di- oder triklinen System anzugehören und zeigen die Combination:

$$\infty,'P',.\infty P',\bar{m}\,.\underbrace{\underbrace{P'n \text{ oder } P'}\quad\underbrace{'Pn \text{ oder } 'P}}_{s\,'P'n \text{ oder } 'P'}.\infty P\breve{\infty}.\infty P\bar{\infty}.+P\bar{\infty}.0P \text{ (2).}$$

Durch Auflösen von kohlens. Baryt in der heifsen wässerigen Säurelösung unter Vermeidung eines Ueberschusses erhält man den in Wasser fast unlöslichen *nitrophtals. Baryt* $C_6H_3(NO_2)(CO_2)_2Ba$ in fast farblosen mikroskopischen Blättchen, auf analoge Art das *nitrophtals. Silber* $C_6H_3(NO_2)(CO_2)_2Ag_2$ als schweren weifsen Niederschlag.

Aus der ausführlicheren Mittheilung von P. Weselsky (3) über die *Alorcinsäure* (4) tragen wir hier nur Einiges über die Eigenschaften der Säure und ihrer Salze nach, da die Beschreibung ihrer Darstellung keinen Auszug gestattet. Die lufttrockene Alorcinsäure schmilzt bei 97°, nach dem Trocknen im

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 899. — (2) Winkelmessungen sind nicht angegeben. — (3) Ann. Chem. Pharm. 167, 65. — (4) Jahresber. f. 1872, 564.

Vacuum über Schwefelsäure bei 115°, das Anhydrid bei 138°. Letzteres sublimirt zwischen Uhrgläsern in leichten glänzenden benzoësäureähnlichen Blättchen. Die wässerige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, ihre neutralisirte Lösung reducirt beim Erwärmen Silbernitrat sowie die Trommer'sche Kupferlösung. Die Alorcinsäure zersetzt Metallcarbonate mit Leichtigkeit. So wurden dargestellt: *Baryumsalz* $(C_9H_9O_3)_2Ba + 6 H_2O$, kleine, zu drusigen Gruppen vereinigte Nadeln, ziemlich löslich in Wasser, auch in Alkohol löslich, fast unlöslich in Aether. *Calciumsalz* $(C_9H_9O_3)_2Ca$, vereinzelte längliche Nadeln. Das *Kupfersalz* $(C_9H_9O_3)_2Cu + 4 H_2O$ wurde aus dem Baryumsalz durch Kupfervitriol dargestellt; die grüne Lösung giebt nur dann Krystalle, wenn man sie bei einer gewissen Concentration öfters umrührt; bei ruhigem Stehen trocknet sie leicht zu einem grünen Firnifs ein. Die Krystalle sind smaragdgrün, fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Aetheralkohol.

Die ausführliche Abhandlung von R. Fittig und Th. Macalpine (1) über die *Aethylenprotocatechusäure* (2) giebt Anlafs zu folgender Ergänzung des früher Berichteten. *Aethylenprotocatechus. Calcium* $(C_9H_7O_4)_2Ca + 2 H_2O$ zeichnet sich durch grofses Krystallisationsvermögen aus; die Krystalle gehören nach v. Reusch dem monoklinen Systeme an (a : b : c = 0·654 : 1 : 0·667). Wird erst über 150° wasserfrei. *Aethylenprotocatechus. Baryum* $(C_9H_7O_4)_2Ba + 2 H_2O$ bildet glänzende Krystalle des rhombischen oder monoklinen Systems. *Aethylenprotocatechusäureäther* wurde aus der alkoholischen Lösung der Säure durch Salzsäuregas erhalten und bildete anfangs ein Oel, das beim Abkühlen durch Eis erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Aether von anhängendem Alkohol befreit schmolzen die Krystalle bei 27 bis 28°. — Die Zersetzung der Aethylenprotocatechusäure durch verdünnte Salzsäure trat erst bei 260° ein. Aus dem Röhreninhalt, welcher dasselbe Aussehen wie bei den Versuchen mit Piperonylsäure (3) zeigte, wurde etwas Brenzcatechin

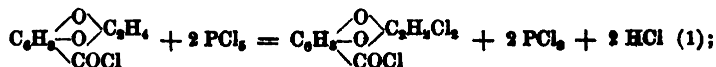
(1) Ann. Chem. Pharm. 168, 99. — (2) Jahresber. f. 1871, 624. — (3) Jahresber. f. 1870, 719.

isolirt; trotzdem war die Zersetzung *nicht*, wie erwartet, nach der Gleichung :



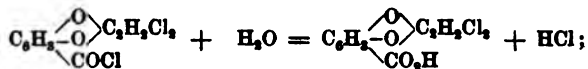
$$C_6H_3(O_2 . C_2H_4)CO_2H = C_6H_4(OH)_2 + C_2H_2 + CO_2$$

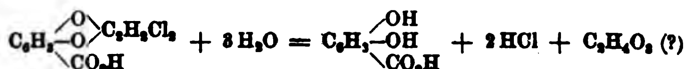
verlaufen, denn in den reichlich gebildeten Gasen war kein Acetylen nachzuweisen. — Die Reaction mit Phosphorchlorid verläuft in mehreren Phasen. Beim Erwärmen der Säure (1 Mol.) mit Phosphorchlorid (3 Mol.) unter gewöhnlichem Druck bleibt ein großer Theil des letzteren unangegriffen und destillirt mit dem Phosphoroxychlorid über. Der Rückstand gab mit kaltem Wasser ein nicht völlig erstarrendes Oel; in siedendem löste sich dasselbe auf, beim Erkalten krystallisirte eine reichliche Menge Aethylenprotocatechusäure aus, während eine geringe Menge von Protocatechusäure in der Mutterlauge blieb. Es war daher wesentlich das *Chlorid* $C_6H_3(O_2 . C_2H_4)COCl$ neben einer kleinen Menge eines andern Chlorids entstanden, welches sich beim Kochen mit Wasser in Protocatechusäure verwandelt hatte. Um letzteres rein zu erhalten wurde die Reaction unter Anwendung der obigen Verhältnisse in einer nach der ersten Einwirkung zugeschmolzenen Röhre wiederholt, welche so lange auf 130° erwärmt wurde, bis sich beim Erkalten kein Phosphorchlorid mehr abschied. Durch Eingießen in kaltes Wasser wurde jetzt ein flüssig bleibendes Oel (aber nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustande) erhalten, welches beim Kochen mit Wasser reine Protocatechusäure, bei mehrstündigen Erhitzen mit Wasser auf 100° in einer geschlossenen Röhre neben Protocatechusäure eine feste, unlösliche, bei 118 bis 121° schmelzende Säure von der Zusammensetzung einer *Dichloräthylenprotocatechusäure* $C_6H_3(O_2 . C_2H_2Cl_2)CO_2H$ gab, die sich ihrerseits beim Kochen mit Wasser in Salzsäure, Protocatechusäure und (?) Glycolsäure zersetzte. Man hat also :



$$C_6H_3\begin{cases} O \\ O \end{cases}C_2H_4 \; / \; COCl + 2 PCl_5 = C_6H_3\begin{cases} O \\ O \end{cases}C_2H_2Cl_2 \; / \; COCl + 2 PCl_3 + 2 HCl \quad (1);$$

(1) Die wässerige Flüssigkeit, aus welcher sich das flüssig bleibende Oel abgeschieden hatte, enthielt phosphorige Säure.





Fittig und Macalpine constatirten ferner durch Ueberführung der *Carbohydrochinonsäure* von Hesse (1) in die entsprechende Aethylenverbindung auf's Neue die Identität dieser Säure mit Protocatechusäure. Ebenso zeigte der aus Protocatechusäure dargestellte Aethyläther alle Eigenschaften des Carbohydrochinonsäureäthers von Hesse (2).

J. Schreder (3) theilte als vorläufiges Resultat mit, daſs Er bei Oxydation des *Colophoniums* mit Salpetersäure neben einer gewissen Menge amorpher harzartiger Säure wesentlich *Isophtalsäure* und *Trimellithsäure* erhalten habe.

Im Anschluſs an Seine (4) Untersuchungen über die Synthese von Gerbsäuren hat H. Schiff (5) Phosphoroxychlorid auf *Phloretinsäure* einwirken lassen. Bei etwa 60° erfolgt Lösung unter Salzsäureentwicklung und nach etwa einer Stunde gesteht das Ganze zu einer weiſsen Masse. Löst man dieselbe nach dem Waschen mit Aether, Weingeist und Wasser in siedendem Eisessig, so erhält man beim Erkalten weiſse Krystalle der Verbindung $C_{27}H_{26}O_7 = 3\,C_9H_{10}O_3 - 2\,H_2O$, welche Er *Triphloretid* nennt. Sie besitzt keine Gerbsäurereactionen. *Phloroglucin* wird durch Phosphoroxychlorid theilweise in *Phloroglucid* $C_{12}H_{10}O_5$ verwandelt, Gräbe's (6) *Trichlorhydrochinonsulfosäure* in eine nicht krystallinische Substanz, welche alle Reactionen der Gerbsäure zeigt.

(1) Jahresber. f. 1859, 306; f. 1862, 322. Sie fanden, daſs die Carbohydrochinonsäure aus der Chinasäure nicht direct durch die Einwirkung des Broms entsteht, sondern erst secundär durch die Zersetzung, welche ein hierbei entstehender, in Aether *unlöslicher* Körper beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung erleidet. — (2) Jahresber. f. 1860, 280. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 413. — (4) Siehe diesen Bericht S. 638. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 759. — (6) Jahresber. f. 1867, 658.

F. Beilstein und A. Kupffer (1) empfehlen zur Darstellung von *Cuminsäure* aus Römisch-Kümmelöl folgendes Verfahren. Man bringt Aetzkali in einen eisernen Topf, wie er zur Darstellung von Ammoniak benutzt wird, lutirt den Deckel mit Gyps und setzt in seine Oeffnung eine Würtz'sche Siederöhre, deren Seitenrohr mit einem Kühler verbunden wird und deren senkrechter Theil einen Scheidetrichter mit Kümmelöl (an Gewicht dem Aetzkali gleich) aufnimmt. Man bringt nun das Aetzkali zum Schmelzen und läfst das Oel langsam zutropfen. Ist die Wasserstoffentwicklung beendigt, so läfst man erkalten, entfernt den Tropftrichter, giefst Wasser hinzu und destillirt das unangegriffene Oel (Cymol) ab. Aus der alkalischen Lösung fällt man die Cuminsäure durch eine Säure und reinigt sie wie üblich. Die *Cuminsäure* schmilzt bei 114° und ist in kaltem Wasser aufserordentlich schwer löslich. Das *Barytsalz* $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$, perlmutterglänzende tafelförmige Blättchen, verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure. Das *Kalksalz* $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$ bildet halbkugelige Büschel seideglänzender Nadeln; es verwittert sehr leicht und enthält nach dem Trocknen im Exsiccator nur $3H_2O$. Das *Magnesiasalz* $(C_{10}H_{11}O_2)_2Mg + 6H_2O$ bildet dünne perlmutterglänzende Blättchen. Verliert über Schwefelsäure kein Wasser. — 100 Th. Wasser von 20·5° lösen an wasserfreiem Barytsalz 0·996 Th., Kalksalz 0·810, Magnesiasalz 0·825.

A. Behr und W. A. van Dorp (2) haben durch Oxydation von Acenaphten (3) eine Naphtalindicarbonsäure, die *Naphtalsäure* $C_{10}H_6(CO_2H)_2$ erhalten. Sie ist verschieden von der von Darmstädter und Wichelhaus (4) beschriebenen Naphtalindicarbonsäure. Von einem Gemisch von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure wird das Acenaphten beim Erhitzen sehr energisch angegriffen. Nach 3stündigem Kochen ist der Kohlenwasserstoff verschwunden und beim Filtriren bleibt

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1184; Ann. Chem. Pharm. 170, 301. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 60. — (3) Dieser Bericht S. 389. — (4) Jahresber. f. 1869, 478.

ein röthliches Pulver zurück, das man zur Reinigung am besten zuerst mit Alkohol auskocht und dann der Sublimation unterwirft. Man erhält so breite gezackte, oft noch etwas röthlich gefärbte Blättchen. Dieselben lösen sich in Alkalien beim Kochen und Säuren fällen aus dieser Lösung die Naphtalsäure in weifsen zarten Nadeln. Die im Vacuum getrocknete Säure enthält kein Krystallwasser. Beim Erhitzen auf 140 bis 150° verliert sie ohne zu schmelzen 1 Mol. Wasser, indem sie in das Anhydrid übergeht, das erst bei 266° schmilzt. Das *Kaliumsalz* $C_{12}H_6O_4 . K_2 + 2^1/_2 H_2O$ fällt auf Zusatz von Alkohol zu seiner wässerigen Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen aus, die nach dem Trocknen unter der Luftpumpe beim Erhitzen auf 170° allmählich $2^1/_2$ Mol. Wasser verlieren. Das auf Zusatz von Chlorbaryum zu der Lösung des Kaliumsalzes sich ausscheidende *Baryumsalz* bildet compacte glänzende Blättchen, die nach dem Trocknen im Vacuum 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das bei 160° entweicht. Bei der Destillation des Calciumsalzes mit Kalkhydrat entsteht in erheblicher Menge Naphtalin.

E. Jungfleisch (1) hat durch Erhitzen von rechtsdrehender *Camphersäure* mit etwas Wasser auf 170 bis 180° eine isomere *inactive* Säure erhalten, welche bis jetzt nicht in rechts- und linksdrehende Säure zerlegt werden konnte. Sie krystallisirt in kleinen zu Büscheln vereinigten Nadeln und scheint mit der Mesocamphersäure identisch zu sein. Eine andere, ebenfalls inactive Säure, die mit Chautard's (2) Paracamphersäure identisch zu sein scheint, entsteht durch Erhitzen von Camphersäure mit Wasser auf 280°. — F. Wreden (3) macht darauf aufmerksam, dafs die Mesocamphersäure, welche auch Er für identisch mit der Säure von Jungfleisch hält (4), nach Seinen (5) Erfahrungen sehr leicht in eine andere inactive

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 268 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1863, 394. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 565. — (4) Auch Er habe schon früher durch Erhitzen von Camphersäure mit Wasser auf 200° eine mit der Mesocamphersäure anscheinend identische Säure erhalten. — (5) Jahresber. f. 1871, 643.

Modification übergeht, welche mit der zweiten Säure von Jungfleisch identisch sein dürfte.

J. de Santos e Silva (1) erhielt durch Einwirkung von Brom auf die *Camphocarbonsäure* von Baubigny (2) unter Vermeidung jeder Erwärmung ein gelbliches, krystallinisch werdendes Product, welches sich vollständig in verdünnten Aetzalkalien löste; Salzsäure fällte aus dieser Lösung — bei Verdünnung erst nach einiger Zeit — *Monobromcamphocarbonsäure* $C_{11}H_{15}BrO_3$ als weifsen krystallinischen Niederschlag. Dieselbe schmilzt bei 109 bis 110°, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sie zerfällt sehr leicht, sowohl trocken (bei 65°), als beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung in Kohlensäure und *Monobromcampher,* der bei 76° schmilzt und in allen Eigenschaften mit dem bekannten übereinstimmt. Die gleiche Zersetzung erleiden auch ihre Salze, die der Alkalien schon beim Verdunsten über Schwefelsäure, das Barytsalz beim Kochen seiner Lösung; doch gelang mit Hülfe der Acetate und einer ammoniakalischen Lösung von Bromcamphocarbonsäure die Darstellung der Salze $(C_{11}H_{14}BrO_3)_2Ba$ und $C_{11}H_{15}BrO_3Ag$ in Form krystallinischer Niederschläge.

A. Baeyer (3) hat die Ergebnisse Seiner weiteren Untersuchungen über die *Mellithsäure* in einer zweiten ausführlichen Abhandlung niedergelegt (4). Wir entnehmen derselben zur Vervollständigung beziehungsweise Berichtigung des hierüber schon Mitgetheilten (5) das Folgende. *Prehnitsäure* giebt in wässeriger Lösung mit Chlorbaryum in der Kälte nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_{10}H_5O_8)_2Ba + 3\,H_2O$, der nach Groth's Bestimmung aus rhombischen, mit einem Brachydoma versehenen Prismen besteht; in der Wärme sogleich sternförmig gruppirte Nadeln des Salzes $C_{10}H_4O_8Ba + H_2O$. Die übrigen Reactionen gegen Metallsalze, bezüglich derer wir auf das Original verweisen, zeigen im All-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1092. — (2) Jahresber. f. 1870, 625. — (3) Ann. Chem. Pharm. 166, 325. — (4) Die erste ist Jahresber. f. 1869, 584 besprochen. — (5) Jahresber. f. 1871, 650.

gemeinen grofse Uebereinstimmung mit den Reactionen des früher als *„Isopyromellithsäure“* bezeichneten Gemisches. Auch die Reactionen der *Mellophansäure* übergehen wir im Einzelnen, hier nur bemerkend, dafs ihre Salze im Allgemeinen leichter löslich sind, als die der Pyromellith- und der Prehnitsäure. *Hydromellophansäure* macht neben Hydroprehnitsäure einen Bestandtheil des in der ersten Abhandlung als *„Hydroïsopyromellithsäure“* bezeichneten Gemenges aus, ist aber im reinen Zustande noch nicht näher untersucht. Unter dem Namen *„Hydropyromellithsäure“* ist in der ersten Abhandlung das Reductionsproduct der Pyromellithsäure als ein farbloser, allmählich erstarrender Syrup beschrieben. Eine genauere Untersuchung hat gezeigt, dafs hierbei zwei isomere Säuren, die *Hydropyro-* und *Isohydropyromellithsäure* entstehen, welche den beiden isomeren Reductionsproducten der Mellithsäure, nämlich der Hydro- und der Isohydromellithsäure, entsprechen. Pyromellithsäure wird, zuletzt in gelinder Wärme, 1 bis 2 Monate mit Natriumamalgam digerirt, bis das aus einer Probe dargestellte Barytsalz sich mit Leichtigkeit in Essigsäure löst, dann mit Essigsäure neutralisirt, mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die concentrirte Flüssigkeit entweder nach Zusatz von etwas Schwefelsäure mit Aether extrahirt, welcher dann zuerst die schön krystallisirende Isohydropyromellithsäure liefert und die isomere Säure als gummiartig eintrocknende Masse zurückläfst, oder wegen der geringen Löslichkeit der Isosäure in Aether besser direct zum Krystallisiren gebracht. Die *Isohydropyromellithsäure* $C_{10}H_{10}O_8 + 2H_2O$ krystallisirt in Nadeln, die zu dichten Gruppen vereinigt sind und ihr Krystallwasser bei 120° verlieren. Ihre wässerige Lösung giebt mit essigs. Baryt keinen Niederschlag, mit Barytwasser sofort keine Fällung, beim Erwärmen sogleich einen schweren, aus Gruppen undeutlicher Krystalle gebildeten Niederschlag, der sich in Essigsäure leicht löst; mit essigs. Blei in der Kälte einen flockigen Niederschlag, der sich nach dem Erhitzen leicht absetzt und sich nicht in Essigsäure löst. Ihr *Methyläther*, aus dem Silbersalz dargestellt, scheidet sich aus einer gesättigten

Lösung in starkem Alkohol in kurzen starken Nadeln aus, die die ganze Flüssigkeit erfüllen; er schmilzt bei 156° und destillirt unzersetzt. — Die Methyläther der Polycarbonsäuren des Benzols eignen sich besonders zur Erkennung und Vergleichung der letzteren. Es wurden daher mit Hülfe der betreffenden Silbersalze und Methyljodid noch dargestellt: *Pyromellithsäuremethyläther;* grofse, bei 138° schmelzende unzersetzt destillirbare Blätter, die sich selbst in kochendem Alkohol schwer lösen. *Trimellithsäuremethyläther;* eine schmierige, auch nach längerem Stehen nicht krystallisirende Masse. — Erhitzt man *Mellithsäure* mit *Glycerin* im Oelbade, bis die Flüssigkeit fest geworden und beinahe zu verkohlen beginnt, so erhält man eine poröse, braunschwarze Masse, die nach dem Auflösen in Kalilauge, Neutralisiren mit Essigsäure, Fällen mit Bleizucker und Zersetzen der Fällung mit Schwefelwasserstoff bedeutende Mengen von *Trimesinsäure* liefert. — *Trimellithsäure* geht beim Schmelzen unter Wasserverlust in ein krystallinisch erstarrendes *Anhydrid* $C_9H_6O_4$ über, welches bei 157 bis 158° schmilzt und sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löst. — Baeyer beschreibt dann Seine bisher erfolglosen Versuche zur Darstellung der, von den nach Kekulé's Theorie möglichen Carbonsäuren des Benzols einzig noch fehlenden fünfbasischen Säure und erörtert die Methoden, nach welchen man die relative Stellung der Carboxyle in den 3- und 4-basischen Säuren ermitteln könnte. — Die *Tetrahydrophtalsäure* entsteht sowohl aus der firnifsartigen wie aus der krystallisirenden Hydropyromellithsäure. Ihre Salze zeichnen sich durch Krystallisationsfähigkeit aus und sind, wie die anderer Hydrosäuren, zum Theil in der Wärme weniger löslich als in der Kälte. Bezüglich der sehr detaillirten Angaben über das Verhalten der Tetrahydrophtalsäure in wässeriger und in mit Ammoniak neutralisirter Lösung gegen Metallsalze verweisen wir auch hier auf die Abhandlung. Das *Barymsalz,* ein schweres, körnig-krystallinisches Pulver, welches durch Kochen des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum erhalten wird, besitzt die Formel $C_8H_8O_4Ba + H_2O$, das *Bleisalz* $C_8H_8O_4Pb$. *Bromalephtalsäure* besitzt im krystallisirten Zustande

die Formel $C_8H_{11}BrO_5 + \frac{1}{2} H_2O$, obwohl man dieselbe, da das Krystallwasser nicht direct bestimmt werden konnte, auch $C_8H_9BrO_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$ schreiben könnte; doch macht die Bildung von Tartrophtalsäure beim Kochen mit Baryt die erstere Formel wahrscheinlicher. Die *Tartrophtalsäure* krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum entweichen. Ihre Reactionen gegen Metallsalze wolle man aus dem Original ersehen. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure liefert sie Hexahydrophtalsäure. — Baeyer parallelisirt die Hexahydrophtalsäure, Tartrophtalsäure und Tetrahydrophtalsäure beziehungsweise mit der Bernsteinsäure, Weinsäure und Maleïnsäure.

R. Fittig und E. Ostermayer (1) machten weitere Mittheilung über die *Diphensäure* (2). Sie erhielten dieselbe einmal bei freiwilligem Verdunsten ihrer wässerig-alkoholischen Lösung in sehr grofsen, sehr gut ausgebildeten glänzenden durchsichtigen Krystallen, die 2 Mol. Krystallwasser enthielten und an der Luft rasch verwitterten. Die wasserhaltige Säure konnte jedoch bei späteren Versuchen zu ihrer Darstellung nicht wieder erhalten werden. Das *Baryumsalz* $C_{14}H_8O_4 . Ba + 4 H_2O$ scheidet sich in gut ausgebildeten durchsichtigen Krystallen aus, die sehr wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. An trockner Luft verwittert es ziemlich rasch. In Wasser ist es leicht löslich. Das *Calciumsalz* $C_{14}H_8O_4 . Ca + 2\frac{1}{2} H_2O$ ist leichter löslich als das Baryumsalz und wurde in nicht gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Das *Magnesiumsalz* $C_{14}H_8O_4 . Mg + 4 H_2O$ krystallisirt in farblosen Blättern. Das *Silbersalz* $C_{14}H_8O_4 . Ag_2$ ist ein weifser voluminöser in viel Wasser löslicher Niederschlag.

G. Schultz (3) erhielt *Paradiphenylcarbonsäure (Paraphenylbenzoësäure)* $C_6H_5{\cdot}C_6H_4{\cdot}CO_2H$ durch Oxydation von Paradiphenylbenzol (4). Dieselbe ist isomer mit der von Fittig

(1) In der S. 398 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1872, 430. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 417. — (4) Dieser Bericht S. 352.

und Ostermayer (1) beschriebenen Diphenylcarbonsäure. Zur Darstellung derselben oxydirt man das in Eisessig gelöste Diphenylbenzol mit dem fünffachen Gewicht Chromsäure, fällt darauf mit Wasser, zieht aus dem Gemenge von unverändertem Kohlenwasserstoff und Säure letztere mit Ammoniak aus und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Sie krystallisirt in büschelförmig gruppirten Nadeln, schmilzt bei 216 bis 217° und sublimirt oberhalb des Schmelzpunktes leicht in langen Nadeln. Sie ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leichter löslich. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in büschelförmig gruppirten Blättern, das *Baryumsalz* $(C_{13}H_9O_2)_2Ba$ ist fast unlöslich. Beim Erhitzen mit Kalkhydrat zerfällt die Paradiphenylcarbonsäure in Diphenyl und Kohlensäure. Bei der Oxydation der in Eisessig gelösten Säure mit Chromsäure entsteht Terephtalsäure.

R. Symons und Th. Zincke (2) ist es gelungen, die vielfach discutirte Frage nach der Constitution der *Benzilsäure* durch die Synthese dieser Säure definitiv zu entscheiden, und zwar richteten sich Ihre Versuche zunächst auf die Synthese des von Jena (3) als *Diphenylessigsäure* beschriebenen Reductionsproductes der Benzilsäure. Dieselbe gelang nur auf einem Wege, nämlich durch Erhitzen von Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ mit Benzol und Zink. Das Product der ziemlich heftigen Reaction ist ein zäher farbloser Syrup, wahrscheinlich geschmolzenes diphenylessigs. Zink. Die darin enthaltene *Diphenylessigsäure* wird durch häufiges Umkrystallisiren des Baryumsalzes aus Alkohol oder besser noch durch Darstellung und Umkrystallisiren des Aethyläthers (wodurch selbst aus amorphem, glasigem Baryumsalz gut krystallisirte Säure gewonnen werden konnte) gereinigt und zeigt dann alle von Jena beschriebenen Eigenschaften, ebenso das *Baryumsalz*, welches aus alkoholischer Lösung in grofsen, monoklinen, sehr leicht verwitternden Krystallen mit 2 Mol. Alkohol krystallisirt.

(1) Jahresber. f. 1872, 431. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1188. — (3) Jahresber. f. 1870, 708.

Dagegen bildete das *Silbersalz* einen *wasserfreien*, beim Trocknen krystallinisch werdenden Niederschlag. Das *Calciumsalz* $(C_{14}H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$ ist dem Barytsalz ähnlich, aber in Wasser schwerer löslich. Das *Zinksalz* $(C_{14}H_{11}O_3)_2Zn$ krystallisirt aus Wasser in derben glänzenden Nadeln, welche beim Erhitzen unter Wasser schmelzen. Beim Umkrystallisiren aus Wasser entstehen leicht basische Salze. Der *Aethyläther* $C_{14}H_{11}O_3 . C_2H_5$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen, durchsichtigen, rectangulären Säulen mit geraden Endflächen; er ist in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Eine Vergleichung der Jena'schen Säure und ihrer verschiedenen Derivate mit den obigen ergab völlige Uebereinstimmung. Durch Behandeln der synthetisch dargestellten Diphenylessigsäure, welche zweifellos die Formel $(C_6H_5)_2CH . CO_2H$ besitzt, mit dampfförmigem Brom bei 140 bis 150° und nachheriges Kochen des harzigen Productes mit Wasser oder Barythydrat wurde eine *Diphenylglycolsäure* erhalten, welche in allen Eigenschaften mit der Benzilsäure aus Benzil übereinkam. Die Benzilsäure besitzt daher thatsächlich die von Städeler aufgestellte Structurformel $(C_6H_5)_2 . C(OH) . CO_2H$. — Bei der Synthese der Diphenylessigsäure entsteht in kleiner Menge eine zweibasische Säure wahrscheinlich von der Formel $C_6H_4(CH(C_6H_5) . CO_2H)_2$, deren Bildung sich leicht erklärt. Sie schied sich aus ihrem, in Alkohol unlöslichen Barytsalz auf Zusatz von Salzsäure in harzigen gelben Tropfen ab, welche allmählich erstarrten und dann bei etwa 110° schmolzen, war aber nicht zum Krystallisiren zu bringen.

L. Sesemann (1) hat Benzylchlorid bei 200° auf das Reactionsproduct von Natrium und Essigäther, welches nach der Methode von Frankland und Duppa (2) bereitet war, einwirken lassen. Aus dem unter 300° siedenden Antheil des Products konnte eine Fraction 240 bis 260° isolirt werden, welche beim Verseifen *Benzylessigsäure-Hydrozimmtsäure* $C_9H_{10}O_2$ vom Schmelzpunkt 47° und etwa 280° Siedep. gab. Das Baryum-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1085. — (2) Jahresber. f. 1865, 302.

salz entsprach der Formel $(C_9H_9O_2)_2Ba$. Das über 300° übergegangene dickflüssige Oel gab nach dem Verseifen auf Zusatz von Salzsäure einen weifsen Niederschlag, der jedoch allmählich zusammenbackte, dabei gelblich und harzartig wurde. Durch Destillation desselben im Kohlensäurestrome und Umkrystallisiren aus Ligroin wurden schöne farblose Prismen einer *Dibenzylessigsäure* $C_{16}H_{16}O_2$ erhalten, die bei 85° schmolzen, sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösten. Das *Baryum-* und *Silbersalz* entsprachen den Formeln $(C_{16}H_{15}O_2)_2Ba$ und $C_{16}H_{15}O_2Ag$. — Die Entstehung beider Säuren erhellt aus den Gleichungen :

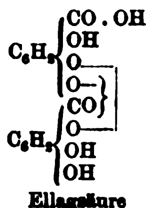


$$Na . CH_2 . CO_2 . C_2H_5 + C_7H_7Cl = C_7H_7 . CH_2 . CO_2 . C_2H_5 + NaCl$$

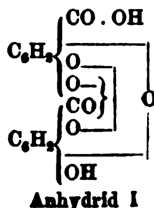


$$Na_2 . CH . CO_2 . C_2H_5 + 2\,C_7H_7Cl = (C_7H_7)_2CH . CO_2 . C_2H_5 + 2\,NaCl.$$

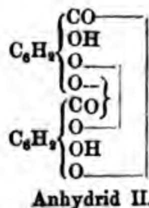
H. Schiff (1) hat Seine Untersuchungen über die Natur und Constitution der *Gerbsäure* ausführlich mitgetheilt. Da die wichtigsten Resultate derselben bereits in den früheren Berichten (2) Aufnahme gefunden haben, so ergänzen wir jene Referate nur in einigen Punkten. Entsprechend der abgeänderten Formel der Gerbsäure schreibt Schiff nun auch die *Ellagsäure* sowie ihr Anhydrid, und zwar letzteres entweder nach I oder II :



Ellagsäure



Anhydrid I



Anhydrid II.

Um zwischen den beiden Formeln des Anhydrids zu entscheiden liefs Er Acetanhydrid auf bei 100° getrocknete Ellagsäure einwirken; dieselbe verlor, während sie für sich erst bei 180 bis 210° in das Anhydrid übergeht, unter diesen Umständen schon bei 150° Wasser und verwandelte sich gleichzeitig in das

(1) Ann. Chem. Pharm. 170, 43; Gazz. chim. ital. 1873, 553. — (2) Jahresber. f. 1871, 627; f. 1872, 551.

Acetylderivat, ein gelbes, in Wasser, Alkohol und Eisessig selbst in der Wärme nur sehr wenig lösliches Krystallpulver. Die Analyse zeigte, dafs es nicht ein oder zwei, sondern *vier* Acetyle enthält. Die Bildung der Verbindung $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_8$ aus der Ellagsäure $= C_{14}H_8O_9$ läfst sich nur durch Sauerstoffaustritt erklären, womit die Bildung einer braunen Huminsubstanz bei der Darstellung des Acetylderivats in Einklang steht. Allein bei der Zersetzung der Acetylverbindung mit Magnesia erhält man wieder gewöhnliche Ellagsäure. Dies Verhältnifs ist noch zu erklären. *Digallussäure* wird bei Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Concentration bei verschiedenen Temperaturen auf Gallussäure *nicht* gebildet. Der Bildung von *Rufigallussäure* aus Digallussäure durch Schwefelsäure geht vielmehr die Bildung von Gallussäure neben der einer braunen, die so dargestellte Rufigallussäure verunreinigenden Substanz voraus.

Plascuda und Th. Zincke (1) haben durch Oxydation von rohem Benzyltoluol die mit der früher von Zincke (2) beschriebenen Benzoylbenzoësäure isomere *β-Benzoylbenzoësäure* erhalten. Letztere bildet ein leicht lösliches Baryumsalz und wird durch dieses von der α-Benzoylbenzoësäure getrennt. Durch häufiges Umkrystallisiren der rohen Säure, wobei der schwer lösliche Theil zurückgelassen wird, erhält man sie rein. Die β-Benzoylbenzoësäure krystallisirt aus heifsem Wasser, worin sie bedeutend leichter löslich ist als die α-Säure, in langen breiten Nadeln, welche aus Aggregaten prismatischer Krystalle bestehen. Ehe diese Nadeln sich bilden, trübt sich die Lösung von ausgeschiedenen Oeltröpfchen. Beim langsamen Verdunsten der wässerigen oder schwach alkoholischen Lösung werden isolirte, gut ausgebildete anscheinend monokline Prismen erhalten, welche häufig einen rhomboëdrischen Habitus annehmen. Die über Schwefelsäure getrocknete Säure enthält 2 Mol. H_2O, welche bei 100° entweichen. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 85 bis 87°, die bei 100° getrocknete bei 127 bis 128°. Die *Salze*

(1) In der S. 374 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1871, 610.

scheinen sämmtlich leicht löslich zu sein. Der *Aethyläther* krystallisirt in glänzenden, gut ausgebildeten, rhombischen Prismen und schmilzt bei 58°.

J. Löwe (1) berichtigt Seine (2) frühere Angabe über Sumachgerbsäure. Die aus bestem *sicilianischen Sumach* nach einem umständlichen Verfahren mittelst Chlornatrium und Essigäther, welches keinen Auszug gestattet, dargestellte und gereinigte *Sumachgerbsäure* besafs alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der Gallusgerbsäure. Ihre Lösung bewirkte in überschüssiger heifser Bleizuckerlösung einen eigelben Niederschlag, der sich beim Auswaschen zum Theil zersetzte und daher zu keiner einfachen Formel stimmende Zusammensetzung zeigte. Auf gleiche Art wurde bei Anwendung alkoholischer Lösungen das Salz $C_{14}H_{10}O_9$, 3PbO (3) erhalten, ebenso aus der Gallusgerbsäure. Durch anhaltendes Erhitzen mit Wasser oder verdünnter (2procentiger) Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren im Kochsalzbade ging die Sumachgerbsäure in gewöhnliche Gallussäure über. — Die früher für die Sumachgerbsäure gegebene Formel $C_{16}H_{14}O_{10}$ bezog sich auf eine Säure aus *tyroler Sumach*, über welche die Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

J. Löwe hatte schon früher (4) angegeben, dafs eine wässerige Lösung von *Catechusäure* durch Kochen die Beschaffenheit erlangt, Leimlösung zu fällen. Er (5) hat nun gefunden, dafs diese Veränderung nicht auf Rechnung des atmosphärischen Sauerstoffs kommt, da sie auch bei längerem Erhitzen einer wässerigen Catechusäurelösung in zugeschmolzenen Röhren, aus denen vorher alle Luft entfernt ist, eintritt. Die durch achttägiges Erhitzen im Kochsalzbade erhaltene tief gelbe Lösung blieb beim Abkühlen klar und zeigte die Reactionen der *Catechugerbsäure*. Nach Entfernung etwas unveränderter Catechusäure durch Schütteln mit Aether, hinterliefs sie beim Verdunsten über

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 128; Dingl. pol. J. 210, 239. — (2) Jahresber. f. 1872, 558. — (3) = $C_{14}H_7(PbOH)_2O_9$. — (4) Jahresber. f. 1868, 785. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 285.

Schwefelsäure einen bräunlichen, gummiartigen, in Wasser und in Essigäther klar löslichen Rückstand vom Ansehen der Catechugerbsäure.

O. Witt (1) hat bei der Darstellung von *α-Naphtoësäure* nach der Merz'schen (2) Methode das Cyankalium mit Vortheil durch getrocknetes Ferrocyankalium ersetzt. Diese Abänderung ist auch bei der Darstellung anderer Nitrile anwendbar.

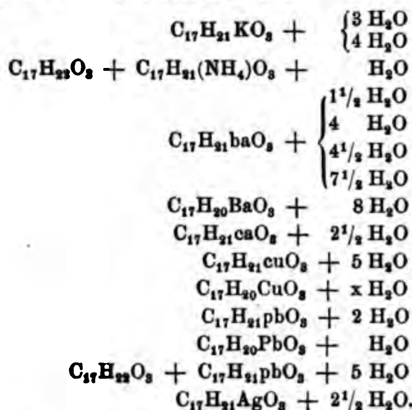
J. P. Battershall (3) hat Oxynaphtoësäuren bereitet durch Eintragen der Kaliumsalze der Sulfonaphtoësäuren (4) in geschmolzenes Kalihydrat. Die *α-Oxynaphtoësäure* krystallisirt aus Wasser in farblosen langen dünnen verfilzten Nadeln, ist ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem, sehr leicht in Alkohol. Sie schmilzt bei 234 bis 237° und läfst sich ohne erhebliche Zersetzung zu weifsen federigen Krystallen sublimiren. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen schmutzig violetten Niederschlag. Es konnten keine gut charakterisirten Salze erhalten werden. Die α-Oxynaphtoësäure ist jedenfalls verschieden von der bei 185 bis 186° schmelzenden Carbonaphtolsäure, welche Eller (5) und Schaeffer (6) durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf das Naphtol erhielten. Die *β-Oxynaphtoësäure* wurde nicht rein erhalten; sie ist dem Anscheine nach leichter löslich und die unreine Säure begann bei 195° zu schmelzen und war erst bei 210° ganz flüssig. Die *Oxyisonaphtoësäure* krystallisirt aus Wasser in langen farblosen Nadeln, die bei 212 bis 213° unter ziemlich starker Färbung schmelzen. Die Salze sind an der Luft ebenfalls unbeständig.

Unter dem Namen *Podocarpinsäure* hat A. C. Oudemans jun. (7) eine neue Harzsäure beschrieben, welche den Hauptbestandtheil (mindestens 98 Proc.) eines krystallinischen Harzes

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 448 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1870, 704. — (3) Ann. Chem. Pharm. **168**, 121; J. pr. Chem. [2] **8**, 229; Am. Chemist 1873, **4**, 141. — (4) Siehe diesen Bericht : Sulfosäuren. — (5) Jahresber. f. 1868, 572. — (6) Jahresber. f. 1869, 488. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1122 u. 1125; Ann. Chem. Pharm. **170**, 213; Arch. néerland. **8**, 193.

bildet, das von J. E. de Vry im Innern eines alten, zur Gattung Podocarpus cupressina Var. imbricata Blume gehörenden Baumes auf Java aufgefunden war. Man isolirt die Säure aus dem Harz, indem man dasselbe in Alkohol auflöst und so viel Wasser hinzufügt, als ohne Trübung der Flüssigkeit geschehen kann. Nach einigen Stunden scheiden sich dann weifse Krystallnadeln aus, die man noch durch vier- oder fünfmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigt. Soll die Säure absolut rein sein, so wird sie in das gut krystallisirende Natriumsalz übergeführt und hieraus aufs Neue abgeschieden. Die *Podocarpinsäure* $C_{17}H_{22}O_3$ krystallisirt aus der verdünnten alkoholischen Lösung entweder in dünnen rhombischen Tafeln der Comb. $0P . \infty P . \infty\bar{P}\infty$, oder in massiveren Krystallen, gebildet aus einem Prisma $\infty\bar{P}n$ von etwa 60 bis 65°, der basischen Endfläche 0P und mehreren oscillatorisch ausgebildeten Makrodomen $\bar{P}\infty$, welche eine gestreifte, bauchige Fläche bilden. Sie löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, etwas besser in verdünnter Essigsäure, sehr leicht in Weingeist, Aether und Eisessig. Sie schmilzt bei 187 bis 188° und erstarrt wieder zu einem amorphen Glase; über ihren Schmelzpunkt erhitzt verdampft sie langsam und verbreitet dabei einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch. Erst bei einer ziemlich hohen Temperatur wird sie zersetzt und giebt dabei als Hauptproduct ein sehr dickflüssiges Destillat. Sie besitzt bei 15° für Natriumlicht ein spec. Drehungsvermögen von + 136°. Die Podocarpinsäure bildet drei Reihen von Salzen, entsprechend den Formeln $C_{17}H_{21}\acute{M}O_3$, $C_{17}H_{20}\acute{\acute{M}}O_3$ und $C_{17}H_{21}\acute{M}O_3 + C_{17}H_{22}O_3$. Mit den Alkalien, deren Carbonate sie beim Erhitzen zersetzt, bildet sie ausschliefslich Salze der ersten Art, auch bei Ueberschufs von ätzendem Alkali. Die neutrale Lösung der Säure in Ammoniak, aus welcher Silbernitrat $C_{17}H_{21}AgO_3$ fällt, verliert beim Stehen Ammoniak und giebt ein übersaures Salz; mit den fixen Alkalien konnten entsprechende Salze nicht erhalten werden. Zwei Atome H konnten nur durch divalente

Metalle ersetzt werden. Nur das *podocarpins. Natrium* $C_{17}H_{21}NaO_3 + 7\,H_2O$ besitzt eine ganz constante Zusammensetzung. Es bildet lange glänzende Nadeln von rhombischem Querschnitt, die über Schwefelsäure etwa 5 Mol. Wasser verlieren und sich bei 21° in ungefähr 3 Th. Wasser lösen. Das spec. Drehungsvermögen ergab sich in



wässeriger Lösung:
Concentration 0·046 $(\alpha)\,D = +\,82{\cdot}1^0$
Concentration 0·064 $(\alpha)\,D = +\,78{\cdot}8^0$
Concentration 0·138 $(\alpha)\,D = +\,73{\cdot}3^0$

alkoholischer Lösung: Concentration 0·09 $(\alpha)\,D = +\,86{\cdot}1^0$.

Die übrigen untersuchten Salze (1) sind unter Adoptirung der Schreibweise von Oudemans:

$$C_{17}H_{21}KO_3 + \begin{cases} 3\,H_2O \\ 4\,H_2O \end{cases}$$
$$C_{17}H_{22}O_3 + C_{17}H_{21}(NH_4)O_3 + H_2O$$
$$C_{17}H_{21}baO_3 + \begin{cases} 1^1/_2\,H_2O \\ 4\,H_2O \\ 4^1/_2\,H_2O \\ 7^1/_2\,H_2O \end{cases}$$
$$C_{17}H_{20}BaO_3 + 8\,H_2O$$
$$C_{17}H_{21}caO_3 + 2^1/_2\,H_2O$$
$$C_{17}H_{21}cuO_3 + 5\,H_2O$$
$$C_{17}H_{20}CuO_3 + x\,H_2O$$
$$C_{17}H_{21}pbO_3 + 2\,H_2O$$
$$C_{17}H_{20}PbO_3 + H_2O$$
$$C_{17}H_{22}O_3 + C_{17}H_{21}pbO_3 + 5\,H_2O$$
$$C_{17}H_{21}AgO_3 + 2^1/_2\,H_2O.$$

Aus dem Silbersalz wurden dargestellt der *Methyläther* $C_{17}H_{21}(CH_3)O_3$, kleine, bei 174° schmelzende, in Weingeist leicht lösliche Körner, und der *Aethyläther* $C_{17}H_{21}(C_2H_5)O_3$, feine, in Weingeist und Chloroform leicht lösliche Krystallnadeln vom Schmelzp. 143 bis 146°. — Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Podocarpinsäure bilden sich zwei Nitrosäuren, welche auch mit den Alkalien Salze mit zwei und mit 1 Aeq. Metall bilden; erstere sind schön roth, letztere citron-

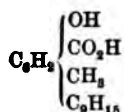
(1) Ausführlich beschrieben in der holländischen Originalabhandlung (Naturkundige Verhandelingen der Koninklyke Akademie van Wetenschappen, Deel 14).

gelb und weniger beständig. Die Ammoniumsalze verlieren leicht ihren ganzen Ammoniakgehalt. *Mononitropodocarpinsäure* $C_{17}H_{21}(NO_2)O_3$ wird am reinsten erhalten durch längeres Erwärmen der Harzsäure mit verdünnter Salpetersäure (1 Th. Salpetersäure von 1·34 spec. Gew. auf 5 bis 6 Th. Wasser). Sie bildet kleine unregelmäfsige Krystalle, die sich nicht in Wasser und Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Chloroform und Benzol, schwierig in kaltem, etwas besser in kochendem Weingeist lösen. Schmelzp. 205°. *Dikaliumsalz* $C_{17}H_{19}K_2(NO_2)O_3 + 5^1/_2\ H_2O$ krystallisirt nur aus einer überschüssiges Alkali enthaltenden Lösung in Form rother Nadeln mit grünem Reflex, die sich leicht in Wasser und Weingeist lösen. *Monokaliumsalz* besteht nur in alkoholischer Lösung und zersetzt sich beim Verdampfen oder bei Zufügung von Wasser in freie Säure und Dikaliumsalz. *Dinatriumsalz* $C_{17}H_{19}Na_2(NO_2)O_3 + 9\,H_2O$; zinnoberrothe, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Blättchen. *Diammoniumsalz* $C_{17}H_{19}(NH_4)_2(NO_2)O_3 + 4\,H_2O$; granatrothe klinoëdrische Krystalle, die beim Liegen an der Luft und durch Wasser zersetzt werden. *Monobaryumsalz* $C_{17}H_{19}Ba(NO_2)O_3 + 7\,H_2O$ wird in zolllangen rothen Nadeln beim Abkühlen vermischter warmer Lösungen von Dikaliumsalz und Chlorbaryum erhalten. Ein anderes Salz mit $3\,H_2O$ bildet kleine, braune, kugelförmige Aggregate, oder fällt bei Zusatz von Chlorbaryum zur ganz concentrirten Lösung der Nitrosäure in Ammoniak als feines dunkelcarminrothes Pulver, das, anfangs in der Flüssigkeit suspendirt, dieser das Aussehen von arteriellem Blut giebt. *Hemibaryumsalz* $C_{17}H_{20}ba(NO_2)O_3 + 2\,H_2O$. Gelbe, in Wasser und kaltem Weingeist schwierig lösliche Nadeln. *Monocalciumsalz* $C_{17}H_{19}Ca(NO_2)O_3 + 4\,H_2O$. Feine orangerothe, kaum lösliche Nadeln. — *Dinitropodocarpinsäure* entsteht durch vorsichtiges Erwärmen von Podocarpinsäure mit Salpetersäure von 1·34 spec. Gew., oder reiner durch Kochen von Sulfopodocarpinsäure mit verdünnter Salpetersäure. Sie bildet blafsgelbe Krystalle, in der Form ähnlich denen des Ferrocyankaliums, aber wahrscheinlich vom rhombischen System. Sie ist unlöslich in Wasser, sehr schwer

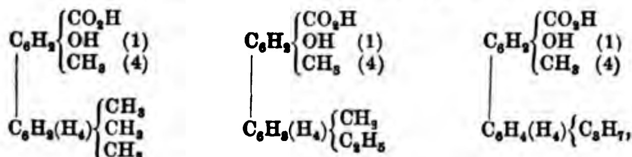
in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, ziemlich löslich in Weingeist. Schmelzp. 203°. Wird am directen Sonnenlichte bräunlich. *Dikaliumsalz* $C_{17}H_{18}K_2(NO_2)_2O_3 + 5H_2O$ krystallisirt nur bei Anwesenheit von freiem Alkali. Sehr löslich. *Monobaryumsalz* $C_{17}H_{18}Ba(NO_2)_2O_3 + 4H_2O$ scheidet sich in glänzenden, braunrothen, stark polarisirenden rhombischen Blättchen aus einer mit Chlorbaryum versetzten nicht zu concentrirten Lösung der Nitrosäure in Ammoniak aus. In Wasser und Weingeist kaum löslich. *Disilbersalz* $C_{17}H_{18}Ag_2(NO_2)_2O_3 + 4H_2O$ fällt aus einer kochenden Lösung des Baryumsalzes durch Silbernitrat in orangefarbigen Flocken. — Durch Behandlung der Nitrosäure in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure entstehen entsprechende Amidosäuren, die ihrer Unbeständigkeit halber nicht rein dargestellt werden konnten. Die *salzs. Monoamidopodocarpinsäure* hat die Formel $C_{17}H_{21}(NH_2)O_3$, $HCl + \frac{1}{2} H_2O$. — *Monosulfopodocarpinsäure* entsteht bei gelindem Erwärmen der Harzsäure mit 3 Th. Schwefelsäure. Auf Zusatz von Wasser fällt die unveränderte Säure aus, in der Lösung trennt man die Sulfosäure von überschüssiger Schwefelsäure durch Baryt. Die rohe wässerige Lösung der Sulfopodocarpinsäure zeigt eine prachtvolle Fluorescenz, je nach den Bedingungen ihrer Darstellung von rother, blauer oder smaragdgrüner Farbe. Die Lösung der *reinen* Säure fluorescirt nicht; sie trocknet in Exsiccator zu einer amorphen Masse $C_{17}H_{21}(SO_3H)O_3 + 8H_2O$ ein. Selbst sehr verdünnte Lösungen geben beim Kochen mit Spuren von Salpetersäure einen Niederschlag von Dinitropodocarpinsäure. Die Sulfosäure ist eine starke Säure und bildet zwei Reihen von Salzen. *Dinatriumsalz* $C_{17}H_{19}Na_2(SO_3H)O_3 + 7H_2O$. Leicht lösliche rosettförmige Krystallhaufen. *Monobaryumsalz* $C_{17}H_{19}Ba(SO_3H)O_3 + 8H_2O$. Weifse, fettig anzufühlende Blättchen, sehr leicht löslich in kochendem Wasser und Weingeist, weniger in kaltem Wasser. *Hemibaryumsalz* $C_{17}H_{20}ba(SO_3H)O_3 + 3H_2O$. Aus dem vorigen Salz durch Essigsäure. Viel schwerer löslich als das vorige. *Monocalciumsalz* $C_{17}H_{19}Ca(SO_3H)O_3 + 7H_2O$. Kleine dünne Blättchen, meist concentrisch gruppirt.

Bringt man Brom (2 Mol.) zu Podocarpinsäure (1 Mol.), die sich unter Schwefelkohlenstoff befindet, so entweichen Ströme von Bromwasserstoff und das entstandene Bromsubstitut löst sich auf; bei freiwilligem Verdunsten dieser Lösung hinterbleibt ein zäher Rückstand, welcher nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Vermischt man aber Lösungen von Podocarpinsäure und Brom in alkoholhaltigem Aether, so hinterbleibt nach dem Verdunsten der sich erwärmenden und schnell entfärbenden Mischung ein harzähnlicher, jedoch plötzlich krystallinisch werdender Rückstand. Derselbe krystallisirt aus warmem Alkohol in ziemlich großen glänzenden Krystallen und stellt ein *Alkoholat der Aethylbromopodocarpinsäure* $C_{17}H_{20}(C_2H_5)BrO_3 + C_2H_6O$ dar. Die Verbindung schmilzt oberhalb 80° und hinterläßt bei anhaltendem Erwärmen *Aethylbromopodocarpinsäure* als ein weißes krystallinisches, bei 158° schmelzendes Pulver, welches mit Alkalilösungen Salze bildet, die zu einer gallertartigen Masse eintrocknen. — Durch Einwirkung von Acetylchlorid entsteht *Acetylpodocarpinsäure* $C_{17}H_{21}(C_2H_3O)O_3$, kleine Nadeln, die zwischen 100 und 152° schmelzen und zu einem durchsichtigen Harze erstarren. — Die Podocarpinsäure ist hiernach eine aromatische Oxysäure. Berücksichtigt man außerdem ihre Zersetzung durch Destillation mit Zinkstaub, wobei sie einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{12}$ (*Methanthren*) (1) liefert, ihre Zersetzung durch trockene Destillation, wobei das zuerst entstandene *Anhydrid* $C_{34}H_{42}O_5$ in Kohlenoxyd, Kohlensäure und *Hydrocarpol* $C_{16}H_{20}O$ (secundär Methan, *Methanthrol* $C_{15}H_{12}O$ und Wasser) zerfällt, sowie die Producte der trockenen Destillation ihres Calciumsalzes (2), welche aus dem Kohlenwasserstoff C_9H_{14} (*Carpen*) (1), *Parakresol* C_7H_8O, *Hydrocarpol* und dessen Zersetzungsproducten bestehen, so ergiebt sich als ihre Structurformel

(1) Die nähere Beschreibung dieses Kohlenwasserstoffs folgt im Bericht f. 1874. — (2) Vgl. diesen Bericht, S. 427.



und, da das Radical C_9H_{15} wahrscheinlich als ein Additionsproduct des Benzols aufzufassen ist, eine der Formeln



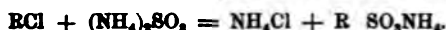
wonach sie als Derivat des Diphenyls erscheint.

Sulfosäuren der Fettreihe.

Nach einer Mittheilung von B. Rathke (1) erhielt Krause durch längere Digestion von Chlorpikrin mit schwefligs. Kali zum Zweck der Darstellung von nitroformendisulfons. Kali (2) neben diesem Salz ein leichter lösliches und besser krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung des *formentrisulfons. Kalis* $CH(SO_3K)_3 + H_2O$. Es wurde durch einen besondern Versuch nachgewiesen, daſs dieses Salz aus dem nitroformendisulfons. Kali entsteht; letzteres ging bei 12stündigem Erhitzen mit schwefligs. Kali auf 180° unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak vollständig in das formentrisulfons. Salz über. Dieses sowie auch das entsprechende Barytsalz erwiesen sich als identisch mit den Salzen der *Methintrisulfonsäure* von Theilkuhl (3). Die Ausdehnung dieser Reaction, durch welche zum erstenmal NO_2 durch SO_3H ersetzt worden ist, auf Nitrobenzol (oder auch Amidobenzol) gelang nicht.

(1) Ann. Chem. Pharm. 167, 219. — (2) Jahresber. f. 1872, 578. — (3) Jahresber. f. 1868, 590.

W. Hemilian (1) hat gefunden, dafs *schwefligs. Ammonium* dem schwefligs. Kalium bei Darstellung organischer *Sulfosäuren* nach Strecker (2) vorzuziehen ist. Bei anhaltendem Kochen der entsprechenden Chlor- oder Jodderivate mit einer wässerigen Lösung von neutralem schwefligs. Ammonium (1 Th. auf 2 Th. Wasser) verläuft die Reaction glatt nach der Gleichung :



$$RCl + (NH_4)_2SO_3 = NH_4Cl + R\ SO_3NH_4.$$

Durch Kochen des mit Wasser verdünnten Reactionsproductes mit Bleioxyd, so lange noch Ammoniak entweicht, Abfiltriren vom Chlorblei resp. Jodblei und Zersetzen des Filtrates mit Schwefelwasserstoff wird die freie Sulfosäure erhalten. Aus 20 g Aethyljodid wurden so 22 g äthylsulfos. Baryum erhalten (theoretische Menge 24 g).

P. Kurbatow (3) hat bei Einwirkung von Aethyljodid auf schwefligs. Silber *nicht* Schwefligsäureäther, sondern *Aethylsulfonsäureäther*, welcher bei 205 bis 208° siedet, erhalten.

Th. v. Purgold (4) hat die Nebenproducte genauer untersucht, welche bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Aethylchlorid entstehen und in den Waschwassern des Hauptproductes dieser Reaction, des *Chlorschwefelsäureäthers* $C_2H_5O . SO_2Cl$ (5), enthalten sind. Nach Abscheidung der freien Schwefelsäure und Aetherschwefelsäure (6) durch Kochen mit kohlens. Blei und Vertreibung der freien Salzsäure durch Eindampfen des mit Schwefelwasserstoff entbleiten Filtrates wurde mittelst kohlens. Baryts ein chlorhaltiges Barytsalz erhalten (300 g aus 2 kg SO_3 (7)), dessen Chlor- und Baryumgehalt zwischen dem des *isäthions.* und des *chlorisäthions. Baryums* lag. Das letztere Salz konnte daraus mit Hülfe von Alkohol im reinen Zustand isolirt werden und entsprach der

(1) Ann. Chem. Pharm. **168**, 145; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 562 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1868, 585. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 197 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 502. — (5) Jahresber. f. 1868, 415; vgl. auch diesen Bericht S. 208. — (6) Deren Vorhandensein dadurch bewiesen wird, dafs die von freier Schwefelsäure durch Chlorbaryum befreiten Waschwasser beim Erwärmen auf's Neue schwefels. Baryt abscheiden. — (7) Neben 600 g $C_2H_5O . SO_2Cl$.

Formel $(C_2H_4ClSO_3)_2Ba + 2H_2O$; für die Gegenwart der nicht direct nachgewiesenen Isäthionsäure spricht, dafs, wie Purgold fand, bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf den Aether $C_2H_5O.SO_2Cl$ unter Salzsäureentwicklung Isäthionsäure gebildet wird (1), eine Reaction, die der von Meves (2) aufgefundenen Umwandlung von Aetherschwefelsäure in Isäthionsäure analog ist und auch zu der von Purgold (3) bei Einwirkung überschüssigen Schwefelsäureanhydrids auf Aethylchlorid beobachteten Reaction (Bildung von Oxäthandisulfonsäure) in Beziehung steht. Er schliefst aus diesen Resultaten, dafs bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Aethylchlorid die drei Isomeren : Chlorisäthionsäure $C_2H_4ClSO_2.OH$, Isäthionsäurechlorid $C_2H_4(OH)SO_2Cl$ und Aetherschwefelsäurechlorid $C_2H_5O.SO_2Cl$ neben einander entstehen. — In Betreff des Chlorschwefelsäureäthers theilt Purgold ergänzend mit, dafs derselbe nach dem Trocknen mit wasserfreiem Kupfervitriol (Chlorcalcium wirkt zersetzend ein) bei 13·5 mm Druck fast vollständig bei 80 bis 96° übergeht. Er überzeugte sich, dafs das aus ätherschwefels. Kali und Phosphorchlorid dargestellte Chloranhydrid damit identisch ist. Durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von $C_2H_5O.SO_2Cl$ in 5 Theilen wasserfreien Aethers entsteht eine weifse, in absolutem Alkohol unlösliche Krystallmasse, welche nach der Analyse aus einem Gemisch von Salmiak und $C_2H_5O.SO_2NH_2$ besteht. Ihre Trennung gelang nicht und Anwendung von Toluidin anstatt des Ammoniaks hatte keinen besseren Erfolg. Mit Phenol entstehen zwei nicht näher untersuchte Sulfosäuren.

Max Müller (4) ist die Darstellung der bisher unbekannten *Oxymethansulfonsäure (Methyl-Isäthionsäure)* durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf ein Gemisch von

(1) Th. Wilm beobachtete, wie Purgold mittheilt, dafs bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chlorkohlensäureäther in der Kälte unter Kohlensäureentwickelung Chlorschwefelsäureäther, bei energischerer Einwirkung ebenfalls Isäthionsäure entsteht. — (2) Jahresber. f. 1867, 558. — (3) a. a. O. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1031.

Methylalkohol mit viel Schwefelsäurehydrat gelungen. Man destillirt unter guter Kühlung 2 Mol. des Anhydrids zu der Mischung, verdünnt mit Wasser, kocht einige Stunden, neutralisirt mit Bleicarbonat, entbleit mit Schwefelwasserstoff und sättigt mit Kaliumcarbonat. Durch öfteres Umkrystallisiren wird das *Kaliumsalz* rein erhalten; es bildete grofse wasserfreie Krystalle des rhombischen Systems, ist ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Das *Baryumsalz* bildet kleine wasserhelle Täfelchen, das Ammoniumsalz kleine, leicht lösliche Nadeln. Die freie Säure sowohl wie die Salze sind sehr beständig; durch Kochen mit Wasser oder concentrirten Säuren werden sie nicht zersetzt. Die Säure ist isomer mit der Methylschwefelsäure und hat die Formel $CH_2(OH)SO_3H$. — Die Reaction zwischen reinem Methylalkohol und Schwefelsäureanhydrid ist sehr heftig; selbst bei Kühlung durch eine Kältemischung tritt Schwärzung und Entwicklung schwefliger Säure ein. Ist die Flüssigkeit in der Vorlage so stark mit dem Anhydrid übersättigt, dafs sie dicke Dämpfe desselben ausstöfst, so verfährt man damit wie bei der Darstellung der Oxymethansulfonsäure. Man erhält so ein dunkel gefärbtes Kaliumsalz, welches durch kochenden 40procentigen Alkohol von den färbenden Substanzen befreit und dann aus heifsem Wasser umkrystallisirt concentrisch gruppirte Nadeln bildet. Es ist *oxymethandisulfons. Kalium* (1). Das *Baryumsalz* erhält man aus der verdünnten Lösung (1 : 80) des Kaliumsalzes durch Chlorbaryum nach einiger Zeit in kleinen wohlausgebildeten Nadeln. Die freie Säure und ihre Salze zeigen gleiche Beständigkeit wie die Mono-Säure und ihre Formel ist daher wahrscheinlich $CH(OH)(SO_3H)_2$. Müller vermuthet, dafs sie aus einer *Disulfomethylschwefelsäure* entsteht und fand diefs dadurch bestätigt, dafs, wenn man bei der Darstellung sogleich, ohne vorher zu kochen, mit Bleicarbonat neutralisirt u. s. w., eine Säure

(1) Aethylalkohol giebt bei demselben Verfahren eine fast quantitative Ausbeute an *Isäthionsäure*.

erhalten wird, die nun bei längerem Kochen eine Quantität Schwefelsäure abspaltet, welche im Verhältnifs zur Ausbeute an Oxymethandisulfonsäure steht. In analoger Weise, wie Meves (1) aus Isäthionsäure die Oxäthandisulfonsäure, erhielt Müller Seine Disulfonsäure auch durch 4- bis 5stündiges Erwärmen des Kaliumsalzes der Monosulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure und hofft sie auch aus der von Albrecht (2) dargestellten Oxymethantrisulfonsäure zu erhalten.

Max Müller (3) hat, ausgehend von Betrachtungen über die Zahl der theoretisch möglichen *Oxypropansulfonsäuren* (deren es fünf, nämlich drei aus dem normalen, zwei aus dem Isopropylalkohol geben würde) und über die Constitution der aldehydschwefligen Säuren, welche Er mit Erlenmeyer (4) als Sulfonsäuren ansieht, eine der Oxypropansulfonsäuren auf drei verschiedenen Wegen dargestellt, nämlich 1) durch Hinzuleiten von Schwefelsäureanhydrid zu gut gekühltem normalem Propylalkohol, bis eine an der Luft rauchende Flüssigkeit entsteht und weitere Behandlung derselben nach dem bei der Oxymethansulfonsäure (5) beschriebenen Verfahren. Die Salze der so erhaltenen *Oxypropansulfonsäure* sind weder aus Wasser, noch aus absolutem Alkohol, in dem sie nur sehr wenig löslich sind, krystallisirt zu erhalten, doch resultirte das *Kaliumsalz* durch Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 140° in kleinen Nadeln von der Formel $C_3H_6(OH)SO_3K$. 2) Durch Kochen von *Allylalkohol* (Siedepunkt 92°) mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligs. Kalium bis zum Verschwinden des Alkohols, Ausfällen der mit starkem Ueberschufs von Schwefelsäure versetzten Lösung mit dem 20fachen Volum Alkohol und Behandlung des vom alkoholischen Filtrat beim Verdunsten hinterlassenen Rückstandes nach dem oben citirten Verfahren wurde das Kaliumsalz *derselben* Oxypropansulfonsäure erhalten. 3) Aus *Acroleïn* hatten schon Hübner und Geuther (6) mit

(1) Jahresber. f. 1867, 558. — (2) Jahresber. f. 1872, 575. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1441. — (4) Vgl. Bunte, dieser Bericht S. 456. — (5) Dieser Bericht S. 649. — (6) Jahresber. f. 1860, 305.

saurem schwefligs. Natrium eine unkrystallisirbare Verbindung erhalten, aus welcher durch Alkalien kein Acroleïn regenerirt wurde. Nach der Vorstellung Müller's mufste aus Acroleïn, dem man die Formel $CH_2=CH-CHO$ geben darf, durch überschüssiges Sulfit eine Oxydisulfonsäure a = $CH_3-CH(SO_3H)-C(OH)SO_3H$ entstehen (1), welche als Zersetzungsproducte zwar nicht Acroleïn, aber schweflige Säure und Wasser unter Bildung einer Säure b = $CH_3-CH(SO_3H)-CHO$ liefern mufste. Letztere, die wahre *Sulfonsäure des Acroleïns*, mufste durch Reduction die oben beschriebene Oxypropansulfonsäure, durch Oxydation eine Sulfopropionsäure geben. Die Versuche bestätigten diese Voraussetzungen. Ein Mol. Acroleïn wurde in kleinen Antheilen in eine gut gekühlte concentrirte Lösung von 2 Mol. Natriumdisulfit eingetragen (der Geruch des Acroleïns verschwindet hierbei vollständig, tritt aber bei gröfserem Zusatz bleibend hervor). Die so erhaltene Flüssigkeit, aus der nichts Krystallinisches zu erzielen war, entwickelte mit Säuren schweflige Säure (und zwar die *Hälfte* der darin enthaltenen), aber kein Acroleïn, gab mit Chlorbaryum erst auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag von schwefligs. Baryum (der wiederum die *Hälfte* des in der angewendeten Flüssigkeit enthaltenen Schwefels repräsentirte) und reducirte ammoniakalische Silberlösung. Alkohol fällte daraus einen zähen Schleim, der nach einiger Zeit zu krystallinischen Warzen erstarrte, welche, bei 140° getrocknet, fast genau die Zusammensetzung des *Kaliumsalzes* der obigen Säure a besafsen; für diese schlägt Müller den Namen *sulfoacroleïnschweflige Säure* vor. Die Säure b, welche in den Zersetzungsproducten der Säure a durch Säuren, Alkalien oder Ammoniak enthalten sein mufste und von Ihm *Acroleïnsulfonsäure* genannt wird, konnte zwar nicht isolirt werden, aber an ihrer Stelle die erwarteten Zersetzungsproducte. *Sulfoacroleïnschwefligs. Kalium* wurde nämlich durch Behandlung mit am-

(1) Es bleibt vorläufig unentschieden, ob der Säure diese oder die Formel $CH_2(SO_3H)-CH_2-C(OH)SO_3H$ zukommt.

moniakalischer Silberlösung, bis keine Reduction mehr stattfand, in die von Hofmann und Buckton (1) beschriebene *Sulfopropionsäure*, durch Behandlung mit Natriumamalgam in die obige Oxypropansulfonsäure übergeführt.

R. Siemens (2) hat die Einwirkung von Phosphorchlorid auf *Essigschwefelsäure* untersucht. In der Kälte wirkt Phosphorchlorid (2 Mol.) auf essigschwefels. Natron (1 Mol.) nicht ein; bei gelindem Anwärmen erfolgt Verflüssigung und die Reaction verläuft unter ruhigem Sieden. Bei der Destillation geht zuerst Phosphorchlorür und Phosphoroxychlorid über, dann tritt bei 130° Zersetzung ein; durch Destillation im Vacuum wurde eine farblose, schwach rauchende Flüssigkeit erhalten, die im Bunsen'schen Vacuum bei einem Quecksilberstande von 645 mm zwischen 130 und 135° überging. Die Analyse ergab, in Uebereinstimmung mit der beobachteten Bildung von PCl_3, die Formel eines Substitutionsproducts $\begin{matrix} CHCl.SO_2Cl \\ | \\ CO.Cl \end{matrix}$ (3). Nach C. Vogt (4) soll das Chlorid der Essigschwefelsäure durch Reduction in Thiacetsäure übergehen. Es schien wahrscheinlicher, daſs sich hierbei Thioglycolsäure bildet, um so mehr, als Carius (5) durch Oxydation Seiner Thioglycolsäure Essigschwefelsäure erhalten hatte. In der That wurde sowohl aus dem Rohproduct, welches noch die Chloride des Phosphors enthielt, als aus dem durch Destillation im Vacuum gereinigten Chlorid durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure *Thioglycolsäure* erhalten. Ihr *Bleisalz* und *Barymsalz* entsprachen den Formeln :



Die Lösung des letzteren gab mit Silbernitrat einen weiſsen,

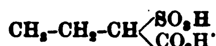
(1) Jahresber. f. 1856, 508. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 659. — (3) Eine substituirende Wirkung des Phosphorchlorids beobachtete Kekulé (Jahresber. f. 1860, 293) bei seiner Einwirkung auf Salicylsäure. — (4) Jahresber. f. 1861, 633. — (5) Jahresber. f. 1862, 293.

am Licht sich rasch verändernden und beim Kochen unter Bildung von Schwefelsilber sich schwärzenden Niederschlag. Bringt man das obige, durch Destillation gereinigte Chlorid mit Wasser zusammen, so entwickelt sich unter Erwärmung Kohlensäure (und zwar etwa $^1/_6$ alles Kohlenstoffs); die Substanz löst sich gröfstentheils auf, während ein weifser Körper zurückbleibt, der den Schmelzpunkt (137°) und alle übrigen Eigenschaften des von Kolbe beschriebenen *Trichlormethylsulfonchlorids* $CCl_3 . SO_2Cl$ zeigt. Die Erklärung seiner Bildung läfst Siemens einstweilen dahingestellt, da es möglich ist, dafs Sein Chlorid auch das Di-Substitutionsproduct $CCl_2(SO_2Cl)$-COCl neben $CH_2(SO_2Cl)$-COCl enthielt, worüber die Analyse keinen Aufschlufs giebt. — Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf essigschwefels. Natron konnte das normale Chlorid ebenfalls nicht erhalten werden.

A. Kurbatow (1) hat *α-Sulfopropionsäure* $CH_3.CH(SO_3H).CO_2H$ bei Einwirkung von $HClSO_3$ ($1^1/_2$ Th.) auf Propionsäure (1 Th.) erhalten. Zur Beendigung der Reaction wird die Mischung erwärmt, das Product dann mit Wasser verdünnt, die gewöhnlich erhaltene freie Propionsäure abdestillirt, der Rückstand mit Bleioxyd gesättigt und das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Zur Reinigung wird die Säure wiederholt in das Bleisalz übergeführt und daraus abgeschieden. Sie bildet einen in Wasser und Weingeist leicht löslichen Syrup. Das *Baryumsalz* $C_3H_4BaSO_5 + 2H_2O$ krystallisirt in farblosen glänzenden Schuppen. Schwer löslich in Weingeist, leichter in Wasser (7·4 Th. in 100 Th. Wasser). Das *Calciumsalz* $C_3H_4CaSO_5 + 2H_2O$ wird als flockiger Niederschlag aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. Zum Vergleich wurde α-Chlorpropionylchlorid (aus Calciumlactat) in den Aethyläther, und dieser mit schwefligs. Ammonium nach Hemilian (2) in die α-Sulfosäure übergeführt. Dieselbe zeigte sich vollkommen identisch mit der oben beschriebenen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 563 (Corresp.). — (2) Vgl. dies. Ber. S. 648.

W. Hemilian (1) hat *Sulfobuttersäure* durch Einwirkung von $HClSO_3$ auf Buttersäure bei 145° erhalten. Durch das Bleisalz gereinigt und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet stellt sie einen unkrystallinischen hygroskopischen Syrup dar. Ihre Salze krystallisiren gut, das *Baryumsalz* in rhombischen Tafeln, das *Silbersalz* in Nadeln. Sie sind in Weingeist unlöslich mit Ausnahme des *Calciumsalzes*, welches aus weingeinstiger Lösung beim Versetzen mit Aether krystallisirt. *Dieselbe* Säure erhielt Er (2) aus α-Brombuttersäureäther mit Ammoniumsulfit, sie ist daher als *α-Sulfobuttersäure* zu bezeichnen und hat die Formel :



$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH\Big\langle{}^{SO_3H}_{CO_2H}.$$

Eine andere, die *β-Sulfobuttersäure* $CH_3\text{-}CH(SO_3H)\text{-}CH_2\text{-}CO_2H$, entstand aus dem Chlorid der β-Oxybuttersäure von Wislicenus (3) durch Ueberführung in den (bei 150 bis 160° siedenden) Aethyläther und Kochen desselben mit Ammoniumsulfit. Die β-Säure ist eine durchsichtige hygroskopische Gallerte. Ihr Blei-, Baryum- und Calciumsalz fallen durch Alkohol aus der wässerigen Lösung als flockige unkrystallinische Niederschläge. Das *Baryumsalz* ist bei 150° $C_4H_6SO_5Ba + H_2O$ und wird erst bei 200° wasserfrei.

Aromatische Sulfosäuren.

H. Hübner und J. Post (4) haben Ihre in Gemeinschaft mit mehreren Fachgenossen ausgeführte Untersuchung über Sulfosäuren aus Para- und Orthobromtoluol nunmehr im Zusammenhange veröffentlicht. Wir geben nachstehend einen kurzen Ueberblick über den grofsentheils schon früher bekannt gewordenen Inhalt der Abhandlung, mit Verweisungen auf die

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 196 (Corresp.). — (2) Daselbst 562 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1869, 535. — (4) Ann. Chem. Pharm. 169, 1.

betreffenden Stellen des Jahresberichts, indem wir nur auf Dasjenige (1) näher eingehen, was in den früheren Berichten noch nicht enthalten ist. I. *Sulfosäuren aus Parabromtoluol.* 1) α- (früher γ-) *Reihe.* *α-Parabromsulfitoluol* (2) $C_6H_3.CH_3.Br.SO_2.OH$ bildet nach J. Post und G. Retschy eine sehr lösliche Krystallmasse von blätterigem Gefüge. Die Salze s. (3). Durch Eintragen des Baryumsalzes in erwärmte rauchende Salpetersäure stellte Hässelbarth das *α-Parabromsulfinitrotoluol* $C_6H_2.CH_3.Br.SO_3H.NO_2$ dar, welches ganz kleine, schwach gelbe, zerfliefsliche, in Aether-Alkohol lösliche Nadeln bildet. *Baryumsalz* $(C_6H_2.CH_3.Br.NO_2.SO_3)_2Ba + H_2O$; feine gelbe, zu Gruppen vereinigte Nadeln, oder (aus gesättigter Lösung) derbe salmiakähnliche Krystalle. Verliert über Schwefelsäure kein Wasser. *Bleisalz* $(C_6H_2.CH_3.Br.NO_2.SO_3)_2Pb + 2\,^1/_2H_2O$; farblose glänzende Octaëder oder dünne Nadeln. *Strontiumsalz* $(C_6H_2.CH_3.Br.NO_2.SO_3)_2Sr + 5\,H_2O$; feine fächerartig vereinigte Nadeln, die sich über Schwefelsäure nicht verändern. Das *Natriumsalz* krystallisirt in ganz feinen weifsen wasserfreien Nadeln, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. — *α-Parabromsulfibenzoësäure* wurde von Hässelbarth aus dem Baryumsalz der α-Bromtoluolsulfosäure durch Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure dargestellt. *Saures Kaliumsalz* $C_6H_3Br.CO_2H.SO_3K + H_2O$ (4). Lange feine farblose Nadeln. *Neutrales Baryumsalz* $C_6H_3.Br.SO_3.Ba.CO_2 + \,^1/_2H_2O$;

(1) Auch als vorläufige Mittheilung von H. Hübner und P. Hässelbarth in Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 410. — (2) In der Abhandlung gelten folgende Bezeichnungen :

SH = [Sulfhydrat] = Hydrosulfyl (wie Hydroxyl) abgekürzt = Sulfyl.
S = [Schwefel] = Sulf; [Sulfäthyl = $(C_2H_5)_2S$].
SO_2 = Schwefligsäure-Anhydrid = Sulfuryl, abgekürzt = Sulfryl.
SO_3H = Sulfo.
SO_2Cl = Sulfurylchlorür = Sulfrylchlorür.
$SO_2.OH$ = Sulfi- (wie Sulfit); z. B. Natrium-Sulfibenzol statt benzolsulfos. Natrium.
$SO_2.OH.O$ = Sulfa- (wie Sulfat-).

(3) Jahresber. f. 1872, 592. — (4) Dafs das Kalium mit der „am stärksten sauren" Gruppe SO_3 verbunden ist, beruht auf einer Annahme.

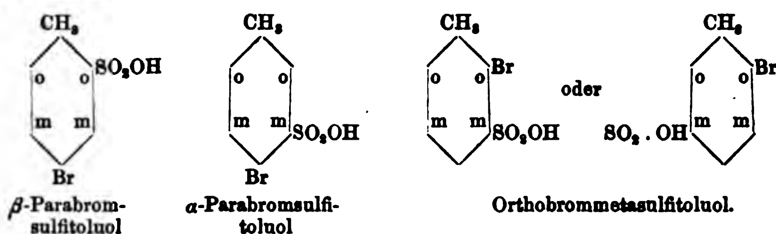
farblose dünne glänzende Blättchen. *Neutrales Calciumsalz.* Wasserfrei. Diefs Salz ist löslicher als die übrigen und krystallisirt in kleinen Nadeln, die unter dem Mikroskop als vierseitige zugespitzte Säulen erscheinen. *Neutrales Bleisalz* $C_6H_3Br.SO_3.Pb.CO_2 + 2H_2O$. Kleine zu Gruppen vereinigte Nadeln. — 2) *β- (früher α-) Reihe.* Von *β-Parabromsulfitoluol* (1) sind folgende neue Salze beschrieben. *Natriumsalz* $C_6H_3.CH_3.Br.SO_3Na + H_2O$; durcheinandergewachsene farblose, dünne vierseitige (monokline?) Säulen oder Blätter. Löslicher als das *β*-, unlöslicher als das *α*-Baryumsalz. Verändert sich über Schwefelsäure nicht. *Magnesiumsalz* $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_3)_2Mg(+ 8^1/_2H_2O?)$; zarte biegsame atlasglänzende Nadeln (mikroskopische vierseitige Säulen). *Strontiumsalz* $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_3)_2Sr + H_2O$; farblose Blätter, die bei 100° noch kein Wasser verlieren. *Kupfersalz* $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_3)_2Cu + 7H_2O$; grofse durchsichtige hellblaue spröde Tafeln. Das *Chlorid* scheidet sich aus dem Product der Einwirkung von Phosphorchlorid auf vorstehendes Natriumsalz bei Zusatz von Wasser als ein sehr langsam erstarrendes Oel ab. Aus Chloroform krystallisirt es in Tafeln, die bei etwa 35° schmelzen. — Auch diese Säure wurde von Hässelbarth durch Eintragen in erwärmte rauchende Salpetersäure nitrirt und von G. Weifs durch mehrtägiges Kochen mit einer Chromsäuremischung in die entsprechende Benzoësäure übergeführt. *β-Parabromsulfinitrotoluol* $C_6H_2.CH_3.Br.SO_3H.NO_2$ krystallisirt aus Aether in kleinen zerfliefslichen Schuppen von sehr bitterem Geschmack. Das *Natriumsalz* $C_6H_2.CH_3.Br.NO_2.SO_3Na$ ist so löslich, dafs es nicht in bestimmten Krystallen erhalten werden konnte. *Baryumsalz* $(C_6H_2.CH_3.Br.NO_2.SO_3)_2Ba + 2H_2O$; gelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln, die über Schwefelsäure kein Wasser verlieren. Ebenso verhält sich das in kleinen gelben Nadeln krystallisirende *Strontiumsalz* $(C_6H_2.CH_3.Br.NO_2.SO_3)_2Sr + 7H_2O$. *Bleisalz* $(C_6H_2.CH_3.$

(1) Jahresber. f. 1871, 672; f. 1872, 598.

$Br . NO_2 . SO_3)_2Pb + 3 H_2O$; krystallisirt aus Aether-Alkohol in feinen farblosen Nadeln, die über Schwefelsäure einen Theil ihres Krystallwassers verlieren und bei 130° sich zu zersetzen anfangen. *Kupfersalz* $(C_6H_2 . CH_3 . Br . NO_2 . SO_3)_2Cu + 6 H_2O$; krystallisirt aus sehr concentrirten Lösungen in mikroskopischen vierseitigen hellgrünen Säulen. *Silbersalz* $C_6H_2 . CH_3 . Br . NO_2 . SO_3Ag$, wird in mikroskopischen Krystallschüppchen beim Kochen der Säure mit Silbersalpeter erhalten. Färbt sich am Licht und zersetzt sich bei 110°. — Die *β-Parabromsulfibenzoësäure* bildet eine sehr lösliche Krystallmasse. *Neutrales Baryumsalz* $C_6H_3 . Br . SO_3 . Ba . CO_2$; sehr lösliche kleine Nadeln (mikroskopische vierseitige Tafeln). *Neutrales Calciumsalz*; ebenfalls wasserfreie überaus lösliche mikroskopische Blättchen. Das Blei-, Kalium- und Natriumsalz waren zu löslich, um sie in kleinen Mengen umkrystallisiren zu können. — Das *β-Sulfitoluol*, aus der gebromten Säure durch Behandlung mit Natriumamalgam von Nat. M Terry erhalten, ist schon früher (1) beschrieben. Ebenso das *β-Toluolsulfhydrat (Toluolsulfyl)* von J. Post (2). — II. *Sulfosäure aus Orthobromtoluol* (3). Es ist diefs dieselbe Säure, welche Post (4) in kleinen Mengen aus einem mit etwas Orthobromtoluol verunreinigten Parabromtoluol erhalten hat und welche später Fr. G. C. Müller (5) aus nicht vollständig gereinigtem flüssigem Bromtoluol in grofser Menge dargestellt und genau erforscht hat. Das durch Reduction ihres Chlorids entstehende *Orthobromtoluolsulfhydrat* ist ebenfalls bereits beschrieben (6), ebenso das *Orthobromsulfinitrotoluol* von Müller (7), die *Orthobromsulfibenzoësäure* von G. Retschy (8) und das *(Meta-) Sulfitoluol* nebst seinen Derivaten von Müller (9). — Die im vorigen Bericht nur kurz angedeuteten Versuche, innerhalb

(1) Jahresber. f. 1871, 672. — (2) Jahresber. f. 1870, 531; dort als α-Derivat bezeichnet. — (3) Jahresber. f. 1872, 594. — (4) Jahresber. f. 1870, 746 „β-Reihe“. — (5) Jahresber. f. 1870, 746 ff. und f. 1871, 675. — (6) Jahresber. f. 1870, 748. — (7) Jahresber. f. 1871, 676. — (8) Jahresber. f. 1872, 608. — (9) Jahresber. f. 1871, 669.

welcher Wärmegrenzen die isomeren Abkömmlinge der Bromtoluole beständig seien, waren folgende. G. Weifs wies durch Analyse des Baryum- und Bleisalzes und des Amids nach, dafs aus festem Bromtoluol durch rauchende Schwefelsäure bei 160 bis 180° dieselbe β-Sulfosäure entsteht, wie bei 80°. Terry und Retschy fanden, dafs die β-Parabromsulfisäure nach dem Erhitzen auf 210° dasselbe Amid, und nach 6stündigem Erhitzen auf 185 bis 190° dasselbe Amid und Baryumsalz giebt, wie vorher. Müller fand, dafs durch 10tägiges Erhitzen des Chlorids des Orthobromsulfitoluols mit Wasser auf 200° die ursprüngliche Säure rückgebildet wird. — Unter der Annahme, dafs das Para- und Orthobromtoluol Methyl und Brom in den Stellungen 1, 4 resp. 1, 2 enthalten und mit Berücksichtigung des Umstandes, dafs das β-Parabromsulfitoluol durch Entfernung des Broms ein Sulfitoluol giebt, welches beim Schmelzen mit Kali vorherrschend Salicylsäure liefert, das Orthobromsulfitoluol aber ein Sulfitoluol, das sowohl von Parasulfitoluol als von Orthosulfitoluol verschieden ist, leitet Hübner folgende symbolische Formeln ab :



β-Parabromsulfitoluol α-Parabromsulfitoluol Orthobrommetasulfitoluol.

Hübner stellt schliefslich die untersuchten Salze in nachstehender Tabelle zusammen, indem Er besonders auf die Uebereinstimmung im Wassergehalt der Salze der Orthoreihe von gleichem Metallgehalt (der Menge und Art nach) unabhängig von ziemlich starken Unterschieden in der Zusammensetzung des sauren Bestandtheils des Salzes aufmerksam macht, und knüpft hieran Bemerkungen über Molekülverbindungen im Allgemeinen (vgl. diesen Bericht S. 12).

Vom Parabromtoluol.

I. *α-Reihe.*

1) $C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2 . O = A$; 2) $C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O . NO_2 = B$; 3) $C_6H_3 . COO . Br . SO_2O = C$; 4) $C_6H_4 . CH_3 . SO_2O = D$.

1) $A_2Ba + 7\,H_2O$; 2) $A_2Pb + 3\,H_2O$; 3) $A_2 . Sr + 7\,H_2O$; I. $[C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2 . NH_2$ (Schmelzp. 152°)].

1) $B_2Ba + H_2O$; 2) $B_2Pb + 2^1/_2\,H_2O$; 3) $B_2 . Sr + 5\,H_2O$; 4)

1) $CBa + ^1/_2\,H_2O$; 2) $CPb + 2\,H_2O$; 3) 4) CCa; 5) 6) $CH . Ka + H_2O$.

II. *β*-Reihe.

1) $A_2Ba + H_2O$; 2) $A_2Pb + 3\,H_2O$; 3) $A_2 . Sr + H_2O$; 4) $A_2Ca + 4\,H_2O$; 5) $ANa + 1\,H_2O$; 6)

1) $B_2Ba + 2\,H_2O$; 2) $B_2Pb + 3\,H_2O$; 3) $B_2 . Sr + 7\,H_2O$; 4) 5) BNa 6)

1) CBa 2) 3) 4) CCa; 5) 6)

1) $D_2Ba + H_2O$; 2) $D_2Pb + 4\,H_2O$; 3) 4) D_2Ca; 5) 6) $DKa + H_2O$;

7) $A_2Mg + [8^1/_2\,H_2O]$; 8) $A_2Cu + 7\,H_2O$.

7) 8) $B_2Cu + 6\,H_2O$; 9) BAg. I. $[C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2 . NH_2$ (Schmp. 166°)].

II. $[C_6H_4 . CH_3 . SO_2 . NH_2$ (Schmp. 152°)].

Vom Orthobromtoluol.

1) $A_2Ba + 2\,H_2O$; 2) $A_2Pb + 2\,H_2O$; 3) 4) A_2Ca; 5) $A . Na + ^1/_2\,H_2O$; 6) $A . Ka + ^1/_2\,H_2O$.

1) $B_2Ba + 2\,H_2O$; 2) $B_2Pb + 2\,H_2O$; 3) 4) B_2Ca; 5) $B . Na + H_2O$; 6) $B . Ka$.

1) $CBa + 2\,H_2O$; 2) $CPb + 2\,H_2O$; 3) 4) 5) 6) $CKa + ^1/_2\,H_2O$.

1) $D_2Ba + 2\,H_2O$; 2) $D_2Pb + 2\,H_2O$; 3) 4) D_2Ca; 5) $DNa + ^1/_2\,H_2O$; 6) $DKa + ^1/_2\,H_2O$.

I. $[C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2 . NH_2$ (Schmelzp. 133°)]. IV. $[C_6H_4 . CH_3 . SO_2 . NH_2$ (Schmelzp. 90°)].

II. $[C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2Cl$ (Schmelzp. 52°)].

III. $[(C_6H_3 . CH_3 . Br)_2S_2$ (Schmelzp. 77°)].

Die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf das aus der Bromacetamidoverbindung nach Griefs dargestellte *Metabromtoluol* hatte schon E. Wroblevsky (1) untersucht und hierbei drei isomere Sulfosäuren erhalten. H. Hübner und E. A. Grete (2) fanden bei der Wiederholung dieses Versuchs, dafs nur *eine* Sulfosäure entsteht. Sowohl die aus der Lösung des rohen Barytsalzes *zuerst* auskrystallisirten und dann noch fünfmal umkrystallisirten naphtalinähnlichen Blättchen, als die aus der *letzten Mutterlauge* abgeschiedenen, entsprachen der Formel $(C_6H_3CH_3 . Br . SO_3)_2Ba$.

H. Hübner und W. Majert (3) haben durch Behandlung des durch Einleiten von Chlor in Toluol bei Gegenwart von Jod entstehenden Gemisches von Chlortoluolen, aus welchem schon Vogt und Henninger (4) zwei Sulfosäuren erhalten hatten, mit rauchender Schwefelsäure drei isomere Säuren erhalten, welche durch ihre Baryumsalze getrennt wurden. I. Salze der *Orthochlortoluolsulfosäure* $C_6H_3 . CH_3^{I} . Cl^{II} . SO_2OH$ und einiger ihrer Abkömmlinge. A. Salze der Orthochlortoluolsulfosäure. *Baryumsalz* $(C_6H_3 . Cl . CH_3 . SO_3)_2Ba + 2 H_2O$; kleine, länglich rautenförmige, an den Ecken oft abgestumpfte Blättchen, mit den schmalen Kanten gewöhnlich zu mehreren verwachsen. Getrocknet von grofsem Glanz. Wird erst bei 180° wasserfrei. *Calciumsalz* $(C_6H_3 . Cl . CH_3 . SO_3)_2Ca + 2 H_2O$; lange, flache, vorn abgestumpfte, zu strahlenförmigen Gruppen vereinigte Krystalle. Wird schon über Schwefelsäure wasserfrei. *Bleisalz* $(C_6H_3 . Cl . CH_3 . SO_3)_2Pb + 2 H_2O$; kurze, gedrängte, vorn abgeschnittene, zu Rosetten vereinigte Nadeln von starkem Glanz. *Kaliumsalz* $C_6H_3 . Cl . CH_3 . SO_3K + {}^1/_2 H_2O$; grofse farblose, an den Ecken abgestumpfte, quadratische Tafeln von perlmutterähnlichem Glanz. Wird bei 140° wasserfrei. Es ist löslicher als die drei obigen Salze. *Natriumsalz;* mit dem Kaliumsalz im Aussehen und Wassergehalt übereinstim-

(1) Jahresber. f. 1871, 678; dort als „Orthobromtoluol“ bezeichnet. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 801. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 790. — (4) Jahresber. f. 1872, 590.

mend, aber leichter löslich. *Kupfersalz* $(C_6H_3 . Cl . CH_3 . SO_3)_2Cu + \frac{1}{2} H_2O$ (1); gut ausgebildete, dicke, blaue Krystalle des regulären Systems. *Kupfer-Ammoniaksalz*; prachtvolle dunkelblaue reguläre Kryställchen, welche leicht Ammoniak verlieren. *Ammoniaksalz* $C_6H_3 . Cl . CH_3 . SO_3NH_4 + aq$; farblose, zu Rosetten vereinigte matte Nadeln. B. Salze der *Orthochlorsulfobenzoësäure* (durch Oxydation der vorigen Säure erhalten). *Saures Kaliumsalz* $C_6H_3 . Cl . SO_3K . CO_2H + H_2O$. Feine farblose, verfilzte, asbestähnliche Nadeln. *Neutrales Baryumsalz* $C_6H_3 . Cl . SO_3BaCO_2 + 2 H_2O$; krystallisirt schlecht in sternförmig vereinigten Nädelchen. *Neutrales Bleisalz* $C_6H_3 . Cl . SO_3PbCO_2 + 2 H_2O$; undeutliche Warzen. C. *Metatoluolsulfosäure*, aus der gechlorten Säure durch Natriumamalgam erhalten, ist mit der Säure von Fr. C. G. Müller (2) identisch. Dargestellt wurden das *Baryumsalz* $(C_6H_4 . CH_3 . SO_3^{III})_2Ba + 2 H_2O$ — farblose, durchsichtige, warzenförmige Kryställchen ohne deutlich erkennbare Form — und das *Bleisalz*. — II. Salze der *β-Parachlortoluolsulfosäure* $C_6H_3 . Cl^{IV} . CH_3^{I} . SO_2OH$. *Baryumsalz* $(C_6H_3 . Cl . CH_3 . SO_3)_2Ba + H_2O$. Derbe, bernsteingelbe Warzen oder klare Krystallkrusten oder farblose mikroskopische Blättchen. Das aus krystallisirtem Parachlortoluol (3) dargestellte Salz krystallisirt in großen Tafeln. Löst sich bei 14·5° in 33 Th. Wasser. *Calciumsalz* $(C_6H_3 . Cl . CH_3 . SO_3)_2Ca + 6 H_2O$. Kleine, abgestumpfte, rosettenförmig verwachsene Tafeln oder kleine längliche Blättchen. Verwittert an der Luft. *Bleisalz* $(C_6H_3 . Cl . CH_3 . SO_3)_2Pb + 8 H_2O$; schneeweiße, rosettenförmig vereinigte Nadeln. Verwittert an der Luft. *Kaliumsalz* $C_6H_3 . Cl . CH_3 . SO_3K + H_2O$; krystallisirt erst aus sehr concentrirter Lösung in zarten, farblosen, seidenglänzenden Nädelchen. Bildet gern übersättigte Lösungen. *Kupfersalz* $(C_6H_3 . Cl . CH_3 . SO_3)_2Cu + 7 H_2O$. Große, hellblaue, spröde naphtalinähnliche Blättchen. *Kupfer-Am-*

(1) Laut Druckfehlerverzeichniß. — (2) Jahresber. f. 1871, 669. — (3) Dieser Bericht S. 356.

moniaksalz; kleine derbe, zu Krusten vereinigte Krystalle von tiefindigblauem Glanze, die an der Luft verwittern. — III. Salze der *α-Parachlortoluolsulfosäure* $C_6H_3 . Cl^{IV} . CH_3^{I} . SO_2 . OH$ (?). *Baryumsalz* $(C_6H_3 . Cl . CH_3 . SO_3)_2Ba + \frac{1}{2} H_2O$. Lange, spiefsförmige Nadeln, welche beim Umkrystallisiren constant kleine, verwachsene, an den Ecken abgestumpfte Blättchen von grofsem Glanze liefern. Löst sich sehr leicht, nämlich in 7 Th. Wasser von 14·5°. *Natriumsalz* $C_6H_3 . Cl . CH_3 . SO_3Na + 5 H_2O$. Lange, spiefsförmige Nadeln oder kleine, starkglänzende, langgestreckte Vierecke mit abgestumpften Ecken. Verwittert in beiden Formen äufserst leicht. — Die Baryumsalze der Ortho- und der *β*-Parasulfosäure stimmen in Wassergehalt und Krystallform mit den entsprechenden Salzen der gebromten Säuren überein.

Zur Ergänzung des im vorigen Jahrgange S. 599 enthaltenen Berichtes über die von Hakansson untersuchten *Toluoldisulfosäuren* theilen wir nachstehend die daselbst erwähnte tabellarische Uebersicht der Eigenschaften der *α*-, *β*- und *γ*-Säure mit.

	α-Säure	β-Säure	γ-Säure (Senhofer)
Freie Säure	Dickflüssig, verträgt weit mehr als 100° ohne Zersetzung.	—	„Dickflüssig, mit Krystallen durchsetzt, wird schon auf dem Wasserbade zersetzt.“
Kaliumsalz	Fest zusammenhängende Krusten; Krystalle mit weberschiffförmig gekrümmten Flächen. 1 Mol. H_2O, das kaum vor 160°, jedenfalls nicht bei 110° weggeht.	Warzenförmig gruppirte mikroskopische Krystalle.	„Kurze, wohl ausgebildete Prismen. 1 Mol. H_2O; verliert an der Luft Wasser und wird opak“.
Ammoniumsalz	Schöne, wasserhelle 6 flächige Prismen oder Tafeln. 1 Mol. H_2O.	Kleine, dünne Tafeln.	„Leicht lösliche Krystallnadeln, die häufig gekreuzt erscheinen“.
Baryumsalz	Schwer krystallisirbar in kleinen Prismen; die Lösung enthält bei 17° auf 1 Th. Salz 1·33 Wasser. Bei gewöhnl. Temp. $1\frac{1}{2}$ bis 2, bei 100° 1 Mol. H_2O.	Undeutlich krystallinische Krusten; die Lösung enthält bei 15° auf 1 Th. Salz 11·66 Th. Wasser. 1 Mol. H_2O.	„Leicht löslicher Krystallbrei; entspricht lufttrocken der Formel mit $3\frac{1}{2}$ H_2O.“

	α-Säure	β-Säure	γ-Säure (Senhofer)
Cadmiumsalz	Strahlig-krystallinische Masse oder lange, feine Nadeln.	—	„Leicht lösliche gummiartige Masse".
Silbersalz	Farblose, ziemlich grofse Krystalle mit gekrümmten Flächen. Das einzige *wasserfreie* Salz. Wird am Lichte wenig geschwärzt.	—	„Gelbe Krystallansätze, die am Lichte sich allmählich schwärzen. 2 Mol. H_2O; schwer lufttrocken zu erhalten".

G. A. Smyth (1) hat die *Monosulfosäure des Dimethylanilins* dargestellt. Sie ist eine gut krystallisirte Substanz von der Zusammensetzung $C_6H_4(SO_3H)N(CH_3)_2 + H_2O$. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Die Säure ist ausgezeichnet durch die Schönheit ihrer Salze. Das *Baryumsalz* $(C_8H_{10}NSO_3)_2Ba + 3H_2O$ bildet grofse glänzende Blätter; es wird bei 110° wasserfrei.

A. Kekulé und D. Gibertini (2) haben die schon von Kekulé und Barbaglia (3) untersuchte Einwirkung von *Phosphorchlorid* auf *phenolparasulfons. Kali* nochmals genauer studirt. Phenolparasulfat (1 Th.) wurde mit Phosphorchlorid (2 Th.) einige Zeit am Rückflufskühler erhitzt und dann abdestillirt. Bei der Rectification des Productes destillirten bei 60 bis 120° nur Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid, dann Zwischenproducte, welche bei der Zersetzung mit Wasser viel Dichlorbenzol neben Phosphorsäure, Salzsäure und Monochlorphenylphosphorsäure lieferten, endlich ein hochsiedender Körper, aus dem durch Rectification das schon früher erwähnte, bei 265 bis 267° siedende Oel abgeschieden werden konnte. Bei wiederholter Rectification ging das letztere gröfstentheils bei 265° über und stellte nun eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Geruch der Säurechloride und der Zusammen-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 344. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 943. — (3) Jahresber. f. 1872, 585.

setzung des *Chlorphenylphosphorsäurechlorids* $POCl_2 . O(C_6H_4Cl)$ dar. Dasselbe zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an und geht hiedurch, ebenso wie beim Lösen in Wasser, in die schon beschriebene *Chlorphenylphosphorsäure* $PO(OH)_2O(C_6H_4Cl)$ über, welche schwer rein zu erhalten ist, da sie selbst von Wasser zersetzt wird. Es wird von Phosphorchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, erhitzt man aber längere Zeit, so entsteht Phosphoroxychlorid und Dichlorbenzol nach der Gleichung :



$$POCl_2 . O(C_6H_4Cl) + PCl_5 = 2 POCl_3 + C_6H_4Cl_2 .$$

Das in Rede stehende Chlorid entsteht selbst nach der Gleichung :



$$C_6H_4Cl . OH + POCl_3 = POCl_2 . O(C_6H_4Cl) + HCl$$

aus dem zuerst neben Thionylchlorid gebildeten Chlorphenol, von dem ein kleiner Theil direct mit Phosphorchlorid Dichlorbenzol liefern mag. Die *Chlorphenylphosphorsäure* giebt mit Phosphorchlorid unter lebhafter Reaction Phosphoroxychlorid und Chlorphenylphosphorsäurechlorid, gleichzeitig jedoch viel Dichlorbenzol. Durch Wasser wird sie sehr leicht, besonders beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren, in Phosphorsäure und Monochlorphenol zerlegt. Das so entstehende *Monochlorphenol*, dem die Säure auch ihren Geruch verdankt, schmilzt bei 88·5 bis 89° und siedet bei 217°, ist also mit dem direct aus Phenol darstellbaren identisch. Das mehrfach erwähnte Dichlorbenzol schmilzt bei 53 bis 54° und siedet bei 173 bis 174°, es sublimirt in grofsen Tafeln; es ist daher wohl zweifellos mit dem gewöhnlichen identisch.

E. Lincke (1) hat über die Einwirkung des schmelzenden Kalis auf *Phenolparasulfosäure*, durch welche Kekulé (2) *Resorcin* erhalten hatte, weitere Versuche angestellt, über welche schon S. 438 berichtet wurde.

(1) J. pr. Chem. [2] 8, 43. — (2) Jahresber. f. 1867, 689. Kekulé hat übrigens später (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 945) die Richtigkeit Seiner Beobachtung selbst in Zweifel gezogen.

Im Anschlufs an Seine (1) frühere Mittheilung über *Nitrophenolsulfosäure* und mit Bezug auf die Angaben Körner's (2) theilt J. Post (3) mit, dafs Er aufser dem Calciumsalz auch das saure und neutrale Bleisalz und die neutralen Salze des Kupfers, Natriums und Baryums untersucht habe. Die beiden letzteren fand Er wie Körner zusammengesetzt, hält dagegen an Seiner Formel des *Calciumsalzes* der Angabe Körner's gegenüber fest, welche sich vielleicht dadurch erkläre, dafs Dieser das Salz bei 170° getrocknet habe (4), während es einen grofsen Theil des Wassers erst bei 270° verliere. Die Anwendung von Aether und Thierkohle zur Reinigung der Nitrophenolsulfosäure könne man umgehen, wenn man bei ihrer Darstellung Erwärmung vermeidet. Ein Ueberschufs von Schwefelsäure schadet nicht. Längeres Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur befördert die Bildung von Sulfosäure, zugleich aber auch eine weitere Zersetzung. Will man diese vollständig vermeiden, so mufs man die Mischung von Schwefelsäure und Orthonitrophenol (5) sogleich weiter verarbeiten; in diesem Falle bleibt ein beträchtlicher Theil des letzteren unangegriffen, den man jedoch leicht von der Sulfosäure trennen und wiedergewinnen kann, indem man die Lösung ihrer Kalksalze mit Chlorbaryum versetzt, wodurch nur das schwerlösliche Salz der Sulfosäure gefällt wird. Aus *Metasulfophenolkalium* scheint durch Nitriren eine Säure zu entstehen, welche mit der aus Orthonitrophenol durch Schwefelsäure entstehenden identisch ist. Post hat ferner die beiden *Amidophenole* mit Schwefelsäure behandelt und die so entstehenden Sulfosäuren mit den Säuren verglichen, welche durch Reduction der aus den entsprechenden Nitrophenolen entstehenden Nitrophenolsulfosäuren er-

(1) Jahresber. f. 1872, 603. — (2) Daselbst 604. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 395. — (4) Post macht darauf aufmerksam, dafs die Berechnung der Analyse von Körner einen Fehler enthält. — (5) Die Bezeichnung „*Ortho-*" ist hier überall (so auch für das Amidophenol) im Sinne Körner's zu verstehen, also das bei 114° schmelzende Nitrophenol gemeint, welches man jetzt als *Para*derivat auffassen mufs. *S.*

halten werden. Wider Erwarten zeigte sich, daſs von den so dargestellten vier *Amidophenolsulfosäuren* die aus einem und demselben Nitrophenol derivirenden jedesmal identisch zu sein scheinen. — Salzsaures Orthoamidophenol, in kleinen Mengen in rauchende Schwefelsäure eingetragen, löst sich darin unter Erwärmung und Salzsäureentwicklung. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich die *Orthoamidophenolsulfosäure* als weiſses krystallinisches Pulver fast vollständig ab. Durch öfteres Umkrystallisiren erhält man theils ganz kleine derbe Würfel, welche sich jedesmal im Anfange bilden, gröſstentheils jedoch feine, weiche, atlasglänzende Nadeln. Die Würfel sind wahrscheinlich ein Anhydrid und gehen beim Umkrystallisiren in die Form der Nadeln über. Die Wasserbestimmungen ergaben durchschnittlich etwas weniger als 1 Mol. nämlich 7·5 Proc. statt 8·9 Proc., wohl in Folge der Herabstimmung des Wassergehalts durch beigemengtes Anhydrid. Die Säure löst sich bei 15° in etwa 2800 Th. Wasser, reichlicher in siedendem; beim Kochen der Lösung findet schon eine geringe Zersetzung statt, indem die anfangs helle Lösung dunkelroth wird und die Krystalle eine graue Färbung annehmen. Die aus Orthonitrophenolsulfosäure mit Zinn und Salzsäure dargestellte Säure schied sich aus der salzsauren Lösung in den oben beschriebenen Nadeln ab, welche 1 Mol. Wasser enthielten. Spätere Krystallisationen enthielten jedoch viel weniger Wasser. Im Uebrigen stimmte die Säure mit der aus Orthoamidophenol erhaltenen überein. *Amidophenol* aus bei 45° schmelzendem Nitrophenol löst sich in rauchender Schwefelsäure mit schön dunkelrother Farbe. Beim Verdünnen und mehr noch beim Erkalten scheiden sich bereits Krystalle aus, ein bedeutender Theil dieser *Amidophenolsulfosäure* bleibt jedoch gelöst; man gewinnt ihn durch genaues Ausfällen der Mutterlauge mit Chlorbaryum und Abdampfen des salzsauren Filtrats. Hiebei scheiden sich fast farblose Krystalle aus, die jedoch bei weiterem Umkrystallisiren mehr und mehr roth, zuletzt dunkelbraun werden. Dampft man aber im Wasserstrom ein, so erhält man groſse, farblose, schiefe Würfel, ähnlich dem Doppelspath, oft von 8 cbcm Gröſse. Sie scheinen $^1/_2$ Mol. Wasser

zu enthalten. Durch Reduction der entsprechenden Nitrophenolsulfosäure wurde dasselbe Product erhalten. — Beide Amidophenolsulfosäuren verbinden sich nicht mit Säuren, dagegen mit Basen; diese Verbindungen sind jedoch so zersetzlich, dafs sie sich der genaueren Untersuchung entziehen.

P. G. Bennewitz (1) hat ebenfalls die beiden Amidophenole durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in die entsprechenden *Amidophenolsulfosäuren* übergeführt. Die aus *Orthoamidophenol* (2) entstehende Säure erwies sich als identisch mit der durch Behandlung von Dichlorazophenol (3) mit saurem schwefligs. Natron erhaltenen, welche bei 100° getrocknet die Formel $C_6H_3(OH)(NH_2)SO_3H$ besafs. Die Eigenschaften der *Orthoamidophenolsulfosäure* stimmten mit den von Post (s. d. vor. Artikel) beschriebenen überein, nur fand Er, dafs die partielle Zersetzung der Säure beim Kochen mit Wasser durch Zusatz reducirender Agentien verhindert werden könne. Auch gelang Ihm durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung mit Chlorbaryum die Darstellung eines krystallinischen, aus kleinen, fächerförmig gruppirten Blättchen bestehenden *Barytsalzes*, das bei 100° der Formel $(C_6H_3(NH_2)O . SO_3)_2Ba_2$ entsprach. Das *Ammoniaksalz* wurde durch Fällen einer Lösung der Säure in alkoholischem Ammoniak mit Aether dargestellt. Es scheint schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak zu verlieren, ist leicht löslich in Wasser und zersetzt sich in dieser Lösung bald. Aus einer ammoniakalischen Silberlösung wird sofort Silber ausgeschieden. Ein entsprechendes Oxyderivat konnte durch Schmelzen mit Kali nicht erhalten werden. *Orthodiazophenolsulfosäure* $C_6H_3(OH)(SO_3H)N{=}N{-}OH$ wird aus der Amidosäure durch Einleiten von salpetriger Säure in die mit Wasser fein angeriebene Säure, oder, weniger vortheilhaft, durch Lösen in Salpetersäure oder mittelst salpetrigs. Kalis und Salzsäure erhalten; merkwürdigerweise auch beim Erwärmen

(1) J. pr. Chem. [2] 8, 50. — (2) Bezüglich der Bezeichnung „Ortho-“ vgl. die Anmerkung zum vorhergehenden Artikel. — (3) Dieser Bericht bei Azoverbindungen.

der Amidosäure mit Salpetersäure und Harnstoff. Sie bildet so ein grünliches oder blafsgelbes Pulver, das auf Platinblech unter Kohleabscheidung rasch verbrennt, kann jedoch durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, in dem sie leichter löslich ist als in kaltem, in schön irisirenden, demantglänzenden rhombischen Täfelchen erhalten werden. Sie ist im reinen Zustand farblos, bekommt aber bald, besonders beim Umkrystallisiren, eine röthliche Färbung, ebenso färbt sich ihre Lösung bei längerem Kochen roth. Sie ist von schwach saurem Geschmack. Die Diazophenolsulfosäure verbindet sich mit Säuren nicht, mit Basen zu höchst unbeständigen Salzen. Nur das *Ammoniaksalz* konnte in gelben Krystallblättern erhalten werden. Durch nascenten Wasserstoff geht sie in die Amidosäure zurück nach der Gleichung :



$$C_6H_3(OH)(SO_3H)N{=}N{-}OH + 6\,H = C_6H_3(OH)(SO_3H)(NH_2) + H_2O + NH_3.$$

Die aus *Metaamidophenol* (1) dargestellte *Sulfosäure* lieferte mit denselben Reagentien die entsprechenden Verbindungen. Die *Diazosäure*, welche in schönen, gelblichen Nadeln krystallisirt, ist in Wasser weit löslicher als die Orthosäure und bedeutend leichter zersetzbar.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen ist C. Senhöfer (2) die Darstellung von *Phenoltrisulfosäure* auf folgendem Wege geglückt. In starken Glasröhren werden je 15 g Phosphorsäureanhydrid mit 30 g Vitriolöl zu einem Brei gemischt, dazu 6 g Phenol mit der Vorsicht hinzugefügt, dafs sich die Flüssigkeiten möglichst wenig mischen, die Röhren dann zugeschmolzen und einige Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Oeffnen, wobei schweflige Säure, die bisweilen als Flüssigkeit in den Röhren enthalten ist, mit starkem Druck entweicht, löst man den zähen rothbraunen Röhreninhalt in Wasser und kocht die Lösung so lange als noch schweflige Säure entweicht. Man versetzt dann mit überschüssiger Kalkmilch, filtrirt, kocht den

(1) Im Original benutzte Bezeichnung. — (2) Ann. Chem. Pharm. **170**, 110; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **66**, 185.

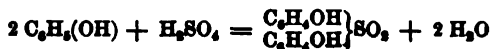
Rückstand noch einigemal aus und zersetzt die vereinigten Filtrate bei 100⁰ mit kohlens. und doppeltkohlens. Kali. Die alkalisch reagirende Lösung des Kalisalzes wird entweder mit Essigsäure neutralisirt, zur Trockne gedampft und zur Entfernung des Acetats mit Alkohol ausgezogen oder besser erst zur Krystallisation gebracht, wobei sich ein basisches gut krystallisirendes Kalisalz ausscheidet und erst die Mutterlauge wie oben behandelt, wobei dann das neutrale Kalisalz erhalten wird. Aus der Lösung beider Kalisalze fällt Bleiessig einen schweren krystallinischen Niederschlag eines basischen Bleisalzes. Dasselbe wird ausgewaschen, fein zerrieben und, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem zur Syrupsconsistenz eingedampften Filtrat scheidet sich die freie *Phenoltrisulfosäure* in feinen Nadeln ab. Im Vacuum über Schwefelsäure krystallisirt sie in radial angeordneten Nadeln oder in kurzen dicken Prismen. Bei längerem Stehen im Vacuum verliert sie einen Theil des Krystallwassers und wird dabei oberflächlich opak, aber selbst nach Monaten war diese Entwässerung nicht durch die ganze Masse hindurch eine gleichmäfsige. Die Säure ist äufserst hygroskopisch und zerfliefst an der Luft schnell zum dicken Syrup. Bei 100⁰ getrocknet entspricht sie der Formel $C_6H_2(OH)(SO_3H)_3 + 3^1/_2 H_2O$. Kochende Salpetersäure läfst sie unverändert. Bromwasser, zur Lösung der Säure gefügt, entfärbt sich sofort, die Flüssigkeit enthält dann Schwefelsäure. Die Lösung der freien Säure sowie der in Wasser löslichen Salze färbt sich mit *Eisenchlorid* intensiv blutroth. — *Neutrales Kalisalz* $C_6H_2(OH)(SO_3K)_3 + 4 H_2O$. Fällt aus der mit kohlens. Kali fast neutralisirten Lösung der Säure durch Alkohol und krystallisirt aus wenig heifsem Wasser in rhombischen (?) Tafeln. *Basisches Kalisalz* $C_6H_2(OK)(SO_3K)_3 + 2 H_2O$. Bildet bei langsamer Ausscheidung zolllange concentrisch gruppirte flache Nadeln. Die Darstellung ist schon oben angegeben. *Natronsalz* $C_6H_2(OH)(SO_3Na)_3 + 3 H_2O$. Farblose, leicht lösliche Nadeln. *Ammonsalz*. Leicht lösliche Krystallschuppen. *Barytsalz* $[C_6H_2(OH)(SO_3)_3]_2Ba_3 + 4 H_2O$ scheidet sich aus der verdünnten, mit kohlens. Baryt gekochten Lösung der Säure

in schwer löslichen weifsen Krystallschuppen aus. *Silbersalz* $C_6H_2(OH)(SO_3Ag)_3 + 1^1/_2 H_2O$. Durch Kochen der Säure mit Wasser und Silberoxyd und mäfsiges Eindampfen bei Lichtabschlufs erhalten; bildet eine krystallinische, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Masse. *Kupfersalz*, wie das Silbersalz dargestellt; scheidet sich erst bei längerem Stehen der sehr concentrirten Lösung in feinen langen grünen Nadeln aus. *Bleisalz* $C_6H_2 . O . (SO_3)_3Pb_2$, $2 Pb(OH)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Die Darstellung ist schon oben angegeben. *Cadmiumsalz* $C_6H_2 . O . (SO_3)_3Cd_2 + 7 H_2O$. Aus der freien Säure und kohlens. Cadmium bei Siedehitze dargestellt. Flache Täfelchen.

J. Annaheim (1) ist gelegentlich einer Untersuchung über *Oxysulfobenzid* (2) ebenfalls zu einer *Phenoltrisulfosäure* gelangt. Um die Bedingungen einer vortheilhafteren Darstellung von Oxysulfobenzid zu studiren, erhitzte Er 50 g desselben mit 150 g rauchender Schwefelsäure 1 bis 2 Stunden auf 180 bis 190°, wobei sich merklich schweflige Säure entwickelte. Nach theilweisem Erkalten wurde die ziemlich dunkle Masse in kaltes Wasser gegossen, worin sie sich klar löste, und mit kohlens. Baryum (3) neutralisirt. Schon während des Filtrirens schieden sich aus der warmen Lösung eine Menge weifser, glänzender Krystalle aus, welche sich nur sehr schwierig wieder in siedendem Wasser lösten und sich hieraus in kleinen glänzenden Tafeln abschieden. Die Analyse des noch mehrmals umkrystallisirten, über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab die Zusammensetzung des *phenoltrisulfos. Baryums* $[C_6H_2(OH)(SO_3)_3]_2Ba_3 + 10 H_2O$. Ein zweiter Versuch mit denselben Quantitäten Oxysulfobenzid u. s. w. ergab dasselbe Resultat, ein dritter Nichts. Auf Grund der gemachten Erfahrungen über das Verhalten des Oxysulfobenzids gegen Schwefelsäure verringerte nun Annaheim bei der Darstellung des

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1806. — (2) Vgl. Glutz, Jahresber. f. 1867, 685. — (3) Im Original steht, offenbar durch einen Druckfehler, „kohlens. Wasser“.

Oxysulfobenzids die Menge der Schwefelsäure, indem Er reines Phenol und rauchende Säure in den von der Gleichung :



$$2\,C_6H_5(OH) + H_2SO_4 = \left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}\right\}SO_2 + 2\,H_2O$$

erforderten Quantitäten mischte und im Oelbade 3 bis 4 Stunden auf 180 bis 190° erhitzte. Beim Erkalten erstarrte die ganze Mischung zu einem Klumpen von Oxysulfobenzidkrystallen. Es wurden so 63·5 Proc. des angewandten Phenols an Product erhalten, während Glutz nur 10 bis 12 Proc. erhielt. Er stellte folgende neue Derivate dar. *Tetrachloroxysulfobenzid* $[C_6H_2Cl_2(OH)]_2SO_2$ entsteht bei Einwirkung von chlors. Kalium und Salzsäure auf Oxysulfobenzid. Gleichzeitig entstehen verschiedene chinonartige Körper, namentlich *Tetrachlorchinon*. *Tetrabromoxysulfobenzid* $[C_6H_2Br_2(OH)]_2SO_2$ bildet sich bei Einwirkung von Brom auf Oxysulfobenzid. *Tetrajodoxysulfobenzid* $[C_6H_2J_2(OH)]_2SO_2$ wird vermittelst Quecksilberoxyd und Jod in alkoholischer Lösung erhalten. Behandelt man Oxysulfobenzid in alkoholischer Kalilauge mit Alkoholjodüren, so entstehen *Methyloxysulfobenzid* (identisch mit *Sulfanisolid*) $[C_6H_4(OCH_3)]_2SO_2$ und entsprechend *Aethyl-* und *Amyloxysulfobenzid*, die sich alle durch grofse Krystallisationsfähigkeit auszeichnen. Durch directe Einwirkung von Brom wurden aus diesen Aetherarten die entsprechenden *Dibromderivate* (z. B. Dibrommethyloxysulfobenzid $[C_6H_3Br(OCH_3)]_2SO_2$), durch Behandlung mit rother rauchender Salpetersäure ebenso drei *Dinitroderivate* und durch Reduction derselben mit Jodphosphor und Wasser drei entsprecheude *Diamidoderivate* dargestellt und sämmtlich analysirt.

F. Gerver (1) hat durch Behandlung des Orthotoluidins mit Schwefelsäure zwei isomere Sulfosäuren dargestellt und eine derselben, die *Sulfoorthotoluidinsäure*, eingehend untersucht. Das angewandte Orthotoluidin (Pseudotoluidin) war ein Fabrik-

(1) Ann. Chem. Pharm. **169**, 373; vorläufige Mittheilung von Limpricht, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1008.

product und wurde von geringen Beimengungen von Anilin und Paratoluidin durch öfteres Umkrystallisiren des Oxalats befreit. So gereinigt siedete es bei 198 bis 200°, zeigte die von Rosenstiehl (1) angegebenen Reactionen und lieferte eine in weifsen Nadeln krystallisirende Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 108°. Es wurden jedesmal 30 g Toluidin mit 60 g reiner stark rauchender Schwefelsäure mehrere Stunden in Porcellanschalen auf 160 bis 180° erhitzt, bis die Entwicklung von schwefliger Säure sich merklich steigerte (2), das Product in Wasser gelöst, mit Baryumcarbonat neutralisirt und nach Zusatz von Barythydrat so lange destillirt, als noch Toluidin überging. Der Rückstand wurde genau mit Schwefelsäure ausgefällt, das Filtrat concentrirt. Es schieden sich zuerst ziemlich schwer lösliche Krystalle ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle vollkommen rein waren; aus der letzten Mutterlauge setzten sich bei längerem Stehen über Schwefelsäure undeutliche warzenförmige Krystalle der isomeren Säure ab. — Die schwer lösliche *Sulfoorthotoluidinsäure* $C_7H_6(NH_2)SO_3H$, H_2O bildet gelbliche, schief rhombische Tafeln oder Säulen, die bei 120° zum wasserfreien Pulver zerfallen und auch an der Luft Wasser verlieren. Sie zersetzen sich erst bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen, unter Entwicklung schwefliger Säure. Bei 17·5° lösen 100 Th. Wasser 6·468, 100 Th. Weingeist von 70 Proc. 2·105 Th. der krystallisirten Säure. In heifsem Wasser ist sie leicht, in absolutem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform nicht löslich. Die Salze sind mit Ausnahme des Silbersalzes in Wasser leicht löslich. *Kaliumsalz* $C_7H_8NSO_3K$, $^1/_2\,H_2O$. Leicht löslich in verdünntem Weingeist, aus dem es in atlasglänzenden Krystallen anschiefst. *Natriumsalz* $C_7H_8NSO_3Na$, H_2O. Federartige Krystalle, in verdünntem Weingeist schwerer löslich als das vorige. *Baryumsalz* $(C_7H_8NSO_3)_2Ba + 3\,H_2O$. Lange sechsseitige Säulen, in ver-

(1) Jahresber. f. 1872, 365. — (2) Anwendung höherer Temperatur vermindert die Ausbeute und führt schliefslich zur Verkohlung.

dünntem Weingeist schwer löslich. Verliert sein Wasser zum Theil über Schwefelsäure, vollständig bei 120°. *Bleisalz* $2[(C_7H_8NSO_3)_2Pb]$, $1^1/_2H_2O$ (?). Derbe sechsseitige Säulen. *Silbersalz* $C_7H_8NSO_3Ag$. Kleine weiſse Blättchen. Die Säure liefert beim Schmelzen mit Kali Orthotoluidin. Brom bewirkt in der wässerigen Lösung der Säure sofort einen Niederschlag von *Tribromtoluidin,* während *Dibromsulfoorthotoluidinsäure* in Lösung bleibt. Das Tribromtoluidin (1) bildete, durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisation aus verdünntem Weingeist gereinigt, lange, weiſse, unzersetzt sublimirende Nadeln vom Schmelzpunkt 112°. Es verbindet sich nicht mit Säuren. Die *Dibromsulfoorthotoluidinsäure* stellt nach der Reinigung durch Ueberführen ins Baryumsalz und Umkrystallisiren aus Alkohol lange weiſse Nadeln der Formel $C_7H_4Br_2(NH_2)SO_3H$, H_2O dar, welche das Krystallwasser über Schwefelsäure theilweise, bei 120° vollständig verlieren, bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen, sich zersetzen. Sie ist leicht löslich in heiſsem Wasser und Weingeist, schwer in kaltem, nicht in Aether und Chloroform. Ihre Salze sind schwerer löslich als die der Sulfotoluidinsäure. *Baryumsalz* $(C_7H_6Br_2NSO_3)_2Ba$, $4H_2O$. Lange weiſse Nadeln, bei 100° wasserfrei. *Bleisalz* $(C_7H_6Br_2NSO_3)_2Pb$, $3H_2O$. Lange Nadeln und Prismen, bei 120° wasserfrei. *Silbersalz.* Weiſser, aus Nadeln bestehender Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser und am Licht dunkel färbt. Die Säure wird durch Kochen mit concentrirter Kalilauge nicht zersetzt, beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt sie Tribromtoluidin (Schmelzp. 112°). — Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässerige Lösung von Sulfoorthotoluidinsäure tritt, selbst beim Kühlen mit Eis, Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein. Suspendirt man aber die fein zerriebene Säure in durch Eis gekühltem Alkohol

(1) Aus Orthotoluidin durch 3 Mol. Brom direct dargestelltes Tribromtoluidin besaſs dasselbe Aussehen, schmolz jedoch bei 105 bis 106°. Mit 1 Mol. Brom in schwach weingeistiger Lösung wurden bei 85 bis 89° schmelzende Nadeln eines Gemenges von Di- und Tribromtoluidin erhalten.

von 95 Proc., so geht sie in eine *Diazoverbindung* $C_7H_6N_2SO_3$ über. Diese bildet weiſse mikroskopische Krystalle, die bei 110° und durch Schlag verpuffen, sich nicht in absolutem Alkohol lösen und beim Kochen damit unter gewöhnlichem Druck nicht zersetzen, in Wasser sich leicht lösen und in dieser Lösung sich, besonders beim Erwärmen, bald zersetzen. Durch Kochen mit absolutem Alkohol unter einem Ueberdruck von 400 mm Quecksilber ging sie in eine *Sulfotoluolsäure* über, welche eben so wenig, wie ihr Chlorid, krystallisirt erhalten werden konnte. Das *Amid* $C_7H_7SO_2NH_2$ krystallisirte aus heiſsem Wasser und besonders aus Aether in groſsen, bei 148° schmelzenden Prismen, die sich leicht in Weingeist, weniger in Aether lösten; von den beiden von Anna Wolkow (1) beschriebenen Amiden unterscheidet es sich durch den Schmelzpunkt und die Krystallform. *Sulfobromtoluolsäure*, bei Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf die obige Diazoverbindung entstehend, konnte nicht in Krystallen erhalten werden. Ihr *Baryumsalz* $(C_7H_6BrSO_3)_2Ba, 9H_2O$ schied sich aus Wasser oder heiſsem verdünntem Weingeist in weiſsen Warzen ab. 100 Theile Wasser lösen bei 17·5° 8·887 Theile. In absolutem Alkohol ist es unlöslich. Auch das *Bleisalz* krystallisirte schlecht. Das *Kalium-* und *Natriumsalz* sind leicht löslich und schwierig krystallisirbar. Das *Chlorid* war syrupförmig, das *Amid* bestand aus mikroskopischen wetzsteinförmigen Krystallen, die bei 156 bis 157° schmolzen, und sich schwer in kaltem, mehr in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösten. Die Säure scheint mit keiner der von Hübner und Post (2) beschriebenen identisch zu sein. Aus der erwähnten Diazoverbindung wurde dann noch durch Erwärmen mit Wasser *Sulfokresolsäure* dargestellt. Ihre durch Thierkohle gereinigte Lösung erstarrt im Vacuum zum zerflieſslichen Krystallbrei. Die Salze krystallisiren schwierig und färben sich leicht. Das *Baryumsalz* $(C_7H_7OSO_3)_2Ba, 2^1/_2H_2O$ bildet sehr leicht lösliche, büschelförmig vereinigte

(1) Jahresber. f. 1870, 744 u. 745. — (2) Dieser Bericht S. 655 ff.

Nadeln, die bei 120° wasserfrei werden, bei 150° sich zersetzen. Seine Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, mit basisch-essigs. Blei, wenn concentrirt, eine geringe Trübung, mit Barytwasser einen amorphen, in kochendem Wasser ziemlich schwer löslichen Niederschlag. Das *Bleisalz* $(C_7H_7OSO_3)_2Pb$, $2^1/_2 H_2O$ bildet kleine, sehr leicht lösliche und sehr hygroskopische Nadeln. Diese Sulfokresolsäure scheint ebenfalls mit keiner der bekannten und namentlich von Engelhardt und Latschinoff (1) untersuchten identisch zu sein. — Die *isomere*, leicht lösliche *Sulfoortholuidinsäure* krystallisirt aus der mit Thierkohle möglichst entfärbten alkoholischen Lösung in gelblichen Warzen, die bei 120° ihr Krystallwasser verlieren. Sie bildet schwierig krystallisirende, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Salze. Das *Silbersalz* $C_7H_8N . SO_3Ag$, aus der Lösung des Barytsalzes durch Silberlösung gefällt, bildet mikroskopische, leicht zersetzliche Nadeln. Die wässerige Lösung der Säure wird durch Brom stark getrübt und es entsteht eine gebromte Säure, deren Baryumsalz sehr leicht löslich ist.

Zur Darstellung des *Benzylsulfonsäurechlorids* $C_6H_5 . CH_2SO_2Cl$ hat v. Pechmann (2) benzylsulfons. Kalium und Phosphorchlorid (gleiche Gewichte) auf einander reagiren lassen. Es erfolgte von selbst Einwirkung, die durch gelindes Erwärmen beendigt wurde. Die nach dem Erkalten mit Wasser gewaschene Masse löste sich in Aether, und beim Verdunsten der Lösung schied sich das Chlorid in farblosen Prismen ab, die bei 92° schmolzen und bei stärkerem Erhitzen in Benzylchlorid und schweflige Säure zerfielen. Mit Ammoniak entstand daraus das *Amid* $C_6H_5 . CH_2SO_2NH_2$, in Wasser ziemlich leicht lösliche, bei 105° schmelzende kleine Prismen.

Aus einer begonnenen ausführlichen Untersuchung der Derivate des *Dibenzyls* theilte R. Kade (3) die bezüglich der *Dibenzyldisulfosäure* gemachten Beobachtungen mit. Man stellt sie durch

(1) Jahresber. f. 1869, 447 ff. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 534. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 953.

Schütteln von geschmolzenem Dibenzyl, welches man durch Erwärmen flüssig erhält, mit dem doppelten Volum concentrirter Schwefelsäure dar. Sobald das Gemisch dunkel rothbraun geworden, ist die Reaction beendet. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallkuchen, der auf unglasirtes Porcellan gestrichen wird. Die so erhaltene rohe Sulfosäure stellt eine röthlichweiſse, lockere, krystallinische Masse dar, welche aus der Luft Wasser anzieht, indem sie ein Hydrat bildet; beim Stehenlassen schieſsen aus dieser Flüssigkeit deutliche Krystalle an. Rührt man die Säure mit wenig Wasser an, so entsteht eine feste Masse, welche mit der Zeit Feuchtigkeit anzieht, zerflieſst und dann ebenfalls krystallisirt. Die rohe Säure, in möglichst wenig Wasser gelöst, erstarrt nach einiger Zeit in langen büschelförmigen Nadeln. Die reine, aus dem Bleisalz abgeschiedene *Dibenzyldisulfosäure* $C_{14}H_{14}(SO_3)_2 + 5H_2O$ krystallisirt im Vacuum über Schwefelsäure in schönen Blättchen, an der Luft verdunstet in Nadeln. Sie ist luftbeständig. Bezüglich der Salze der Dibenzyldisulfosäure wurde die Angabe von Stelling und Fittig (1), nach welcher dieselben im Allgemeinen gleiche Löslichkeit zeigen, wie die entsprechenden schwefelsauren, *nicht* bestätigt. Das *Kaliumsalz* $C_{14}H_{12}(SO_3K)_2 + 2H_2O$ bildet matt silberglänzende Blättchen. (Beim Eindampfen des aus der rohen Säure dargestellten Salzes schieden sich zuerst kleine röthliche Warzen in geringer Menge aus, deren Analyse zur Formel eines *dibenzyltetrasulfos. Kaliums* $C_{14}H_{10}(SO_3K)_4 + 3H_2O$ führte.) Das *Baryumsalz* $C_{14}H_{12}(SO_3)_2Ba + {}^1/_2H_2O$ und das *Bleisalz* $C_{14}H_{12}(SO_3)_2Pb + H_2O$ bilden undeutliche, in kochendem Wasser lösliche Krystallwarzen. Das Kaliumsalz gab auch bei anhaltendem Schmelzen mit Kali eine *Oxydibenzylsulfosäure* $C_{14}H_{12}(SO_3H)OH$, so daſs die Dibenzyldisulfosäure hierin mit der Diphenyldisulfosäure übereinstimmt.

J. Remsen (2) hat Seine, in ihren Resultaten bereits mit-

(1) Jahresber. f. 1865, 547. — (2) Chem. News **27**, 213 u. 277; **28**, 2; Sill. Am. J. [3] **5**, 179, 274 u. 354.

getheilten (1) Versuche über isomere *Sulfobenzoësäuren* ausführlich publicirt. Nachzutragen sind daraus hier nur die Beobachtungen, welche Er über das Verhalten der beiden *Toluolsulfosäuren*, sowie verschiedener aromatischer Oxysäuren gegen das Chromsäureoxydationsgemisch machte. Das früher (2) für saures orthosulfobenzoës. Baryum gehaltene, in mikroskopischen Nadeln krystallisirende Salz aus der Mutterlauge des parasulfobenzoësauren erwies sich durch die Analyse als das Baryumsalz unveränderter Orthosulfotoluolsäure $(C_7H_7SO_3)_2Ba + H_2O$. Directe Versuche zeigten, dafs letztere Säure weit schwieriger als die isomere Parasäure von der Oxydationsmischung angegriffen wird, aber, so weit sie es wird, unter vollständiger Verbrennung. Remsen fand ferner, dafs sich *Salicylsäure*, *Oxybenzoësäure*, *Paraoxybenzoësäure*, *Protocatechusäure* und *Gallussäure* gegen die Oxydationsmischung ganz gleich verhalten, nämlich alle unter heftiger Reaction zu Kohlensäure oxydirt werden.

J. Remsen (3) erhielt beim Schmelzen beider Kalisalze der von Ihm (4) beschriebenen *Sulfosalicylsäure* mit Kalihydrat als einzige Producte Salicylsäure und Phenol.

A. P. Flesch (5) hat *Sulfotoluylsäure* $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)(SO_3H)$ durch Oxydation von Campher - Thiocymol $C_{10}H_{13}.SH$ (6) erhalten. Zur Darstellung derselben wird Thiocymol in kleinen Mengen auf dem Wasserbad allmählich mit Salpetersäure versetzt, das Product zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Wasser ausgezogen, wobei ein harzartiger Körper hinterbleibt. Aus der wässerigen Lösung der Säure wird zunächst das Bleisalz dargestellt und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Sulfotoluylsäure krystallisirt aus der wässerigen Lösung in langen dünnen Prismen, welche Krystallwasser enthalten. Das *Kaliumsalz* $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)(SO_3K) + 3H_2O$ krystallisirt aus der mit Kali unvollständig neutralisirten Lö-

(1) Jahresber. f. 1871, 668 u. 686; f. 1872, 608. — (2) Jahresber. f. 1871, 669, Anmerk. (2). — (3) Sill. Am. J. [3] 6, 284. — (4) Jahresber. f. 1871, 692. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 481. — (6) Dieser Bericht S. 433.

sung der Säure in wohlausgebildeten Prismen. Das *Bleisalz* $C_6H_3(CH_3)\left\{\begin{matrix}CO_2\\SO_3\end{matrix}\right\}Pb + 3H_2O$ scheidet sich direct als körniges Pulver aus, wenn man der warmen wässerigen Lösung der Säure Bleicarbonat zufügt; durch Abdampfen der Lösung erhält man es in körnigen Krusten. Beim Schmelzen dieser Sulfotoluylsäure mit Kali entsteht *Oxytoluylsäure* $C_6H_3(CH_3)(OH)(CO_2H)$ und eine zweite, in Wasser viel schwerer lösliche Säure, welche *Oxyterephtalsäure* $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$ zu sein scheint. Beide Säuren lassen sich nur schwierig durch Umkrystallisiren aus Wasser trennen. Leichter gelingt diefs durch gelindes Erhitzen, wobei nur die Oxytoluylsäure in langen Nadeln sublimirt. Sowohl die sublimirte als die nochmals aus Wasser umkrystallisirte Oxytoluylsäure schmolz bei 202 bis 203°. Sie scheint von den drei bekannten Säuren derselben Zusammensetzung verschieden zu sein. Sie giebt mit Eisenchlorid keine violette Färbung.

Auch M. Bechler (1) hat diese *Sulfotoluylsäure* durch Oxydation des von Ihm (2) beschriebenen Thiocymols mit Salpetersäure dargestellt. Die beim Verdampfen des Reactionsproductes hinterbleibende rohe Säure wurde durch Ueberführen in das Bleisalz und öfteres Zerlegen desselben gereinigt. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt sie in concentrisch gruppirten Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Bei etwa 100° beginnt sie schon sich zu zersetzen. Das *Bleisalz*, welches nicht ganz rein erhalten werden konnte, krystallisirt nicht gut und bildet zu Warzen vereinigte Nadeln. Es ist ziemlich leicht in heifsem, schwieriger in kaltem Wasser löslich. Die Analyse führte zu der Formel $C_6H_3(CH_3)\left\{\begin{matrix}CO_2\\SO_3\end{matrix}\right\}Pb + H_2O$. Das *Magnesiumsalz* $C_6H_3(CH_3)\left\{\begin{matrix}CO_2\\SO_3\end{matrix}\right\}Mg + 3H_2O$ krystallisirt

(1) J. pr. Chem. [2] 8, 170. — (2) Dieser Bericht S. 435.

in büschelig gruppirten farblosen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Die mit der vorherbeschriebenen Säure isomere *Thymosulfotoluylsäure* entsteht nach F. Fittica (1) beim Eintragen von Thymothiocymol (2) in Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. und Eindampfen der Lösung zur Trockne auf dem Wasserbade. Zur Reindarstellung wird der Abdampfrückstand mit Alkohol ausgekocht, die Mutterlauge von den beim Erkalten sich ausscheidenden Krystallen sogleich abgegossen und das Product noch mehrmals umkrystallisirt. Die Thymosulfotoluylsäure löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol und krystallisirt daraus in sternförmig vereinigten Nadeln, die bei 190° schmelzen. Sie krystallisirt ohne Krystallwasser. Sie löst sich in Ammoniak, schwärzt sich beim Kochen mit Kalilauge, Natronlauge oder Barytwasser unter Bildung von Schwefelsäure und wird selbst beim Erwärmen mit Wasser und gebrannter Magnesia zersetzt. Das *Magnesiumsalz* $C_6H_3 . CH_3\left.\begin{matrix}CO_2\\SO_3\end{matrix}\right\}Mg$ entsteht beim Kochen der alkoholischen Lösung der Säure mit Magnesia und scheidet sich in gelblich gefärbten Krystallen aus, welche unter dem Mikroskop rhombische Formen zeigen.

P. Latschinoff (3) machte weitere Mittheilung über die *Sulfosäuren des Diphenyls* (4). Die Mono- und Disulfosäure trennt Latschinoff durch die Kupfersalze. Das früher beschriebene Kaliumsalz der Monosulfosäure enthielt etwas Disulfosalz, welches durch Umkrystallisiren nicht entfernt werden kann. Das reine aus dem Kupfersalz dargestellte *diphenylmonosulfos. Kalium* $C_{12}H_9SO_3K + 2H_2O$ krystallisirt aus 40procentigem Weingeist in flachen Nadeln oder langen Tafeln, ist in Wasser ziemlich, in schwachem Weingeist leicht löslich. Das *Kupfersalz* $(C_{12}H_9SO_3)_2Cu + 6H_2O$ ist selbst in siedendem Wasser schwer löslich, leichter in 40procentigem Weingeist und krystallisirt in

(1) Ann. Chem. **172**, 328; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 942. — (2) Dieser Bericht S. 434. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 194 (Corresp.). — (4) Jahresber. f. 1871, 680.

Rhomben oder Prismen. In absolutem Alkohol sind alle Diphenylmonosulfosalze schwer löslich. — Wird Oxydiphenyl (1) mit Schwefelsäure vorsichtig erwärmt, so erhält man ein Gemenge der *Mono- und Disulfosäure des Oxydiphenyls*, welche durch die Kaliumsalze getrennt werden können. Die Monosulfosäure sowie ihre Salze gehen bei weiterem Erwärmen mit Schwefelsäure in Disulfosäureverbindungen über. Die Salze der ersteren sind schwerer löslich als die entsprechenden Salze der Disulfosäure. Eisenchlorid giebt mit den Salzen der Monosulfosäure keine Färbung, mit den Disulfosäuresalzen aber eine charakteristische Indigofärbung. Das diphenyldisulfos. Kalium liefert beim Schmelzen mit Aetzkali erst oxydiphenylmonosulfos. Kalium, dann *Diphenol* :



$$C_{12}H_8(SO_3K)_2 + KHO = C_{12}H_8(SO_3K)(OH) + K_2SO_3$$



$$C_{12}H_8(SO_3K)_2 + 2\,KHO = C_{12}H_8(OH)_2 + 2\,K_2SO_3.$$

Wird oxydiphenylmonosulfos. Kalium unter Zusatz von Quecksilber zur Vermeidung von Ueberhitzung destillirt, so entsteht Oxydiphenyl und oxydiphenyldisulfos. Kalium. Das *Oxydiphenylmonosulfos. Kalium* $C_{12}H_8(SO_3K)OH + H_2O$ ist leicht löslich in siedendem Wasser und in schwacher Kalilauge, obgleich dabei kein basisches Salz erhalten wird, ist schwer löslich in kaltem Wasser und löst sich am Besten in siedendem Weingeist von 40 Proc. Die *Baryum-, Calcium-, Kupfer-* und *Bleisalze* geben leicht basische Salze, krystallisiren bald in Nadeln, bald in Blättchen und sind schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter löslich in Weingeist von 40 Proc. Das neutrale Baryumsalz enthält 1 Mol. H_2O, das Calciumsalz 3 Mol. H_2O. Charakteristisch ist das Doppelsalz $[C_{12}H_8(OH)SO_3]_4K_2Cu + 6H_2O$, welches in grünen Blättchen krystallisirt. Das *oxydiphenyldisulfos. Kalium* $C_{12}H_7(OH)(SO_3K)_2 1^1/_2 H_2O$ bildet zu Warzen vereinigte Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind und durch Alkohol aus der Lösung gefällt werden. Es ist identisch mit dem bei der Destillation von oxydiphenylmonosulfos. Kalium

(1) Dieser Bericht S. 437.

entstehenden Salz. Mit Baryum-, Calcium-, Silber- und Kupfersalzen giebt die Lösung keinen Niederschlag; Bleisalz bringt einen in Essigsäure löslichen geringen Niederschlag hervor, welcher wahrscheinlich basisches Salz ist. Bei Gegenwart von Ammoniak fallen auf Zusatz von Baryum-, Calcium- oder Bleisalzen zur Lösung des Kaliumsalzes basische Salze nieder.

J. P. Battershall (1) hat weitere (2) Mittheilungen über Sulfonaphtoësäuren gemacht. Das *α-sulfonaphtoës. Calcium* $C_{10}H_6\langle{}^{CO.O}_{SO_2.O}\rangle Ca + 3H_2O$ krystallisirt in hübschen dünnen concentrisch gruppirten Blättchen, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Das Krystallwasser entweicht vollständig erst bei 180°. Das *α-sulfonaphtoës. Kalium* $C_{10}H_6\langle{}^{CO.OK}_{SO_2.OK} + 2H_2O$ ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in farblosen dünnen Tafeln. Das *α-sulfonaphtoës. Kupfer* $C_{10}H_6\langle{}^{CO.O}_{SO_2.O}\rangle Cu$ scheidet sich auf Zusatz von Kupfervitriollösung zur Lösung des Kalisalzes als bläulich-grüner Niederschlag ab, der in siedendem Wasser etwas löslich ist und daraus krystallisirt. Das *β-sulfonaphtoës. Baryum* scheidet sich aus den Mutterlaugen des Salzes der α-Säure nach dem Verdunsten in undeutlich krystallinischen Massen ab. — Die *Isonaphtoësäure* verhält sich gegen Schwefelsäure wie die Naphtoësäure. Die durch kohlens. Baryt neutralisirte Lösung der gebildeten Sulfosäure wurde zur Hälfte mit Schwefelsäure genau ausgefällt und dann heiſs mit der anderen Hälfte vereinigt. Beim Erkalten schied sich das *saure Baryumsalz der Sulfoïsonaphtoësäure* $(C_{11}H_7SO_5)_2Ba + 7H_2O$ (oder $6^1/_2H_2O$) aus in groſsen glänzenden blätterigen Krystallen, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heiſsem leicht löslich sind. Das daraus dargestellte *neutrale sulfoïsonaphtoës. Baryum* $C_{10}H_6\langle{}^{CO.O}_{SO_2.O}\rangle Ba + H_2O$ ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in Prismen.

(1) Ann. Chem. Pharm. **168**, 119; J. pr. Chem. [2] **8**, 226; Am. Chemist 1873, **4**, 121. — (2) Jahresber. f. 1872, 614.

Ueber die Umwandlung dieser drei Sulfonaphtoësäuren in die entsprechenden Oxynaphtoësäuren ist S. 641 berichtet worden.

J. Kachler (1) theilte Näheres über die von Walter (2) entdeckte, seitdem nicht untersuchte *Sulfocamphylsäure* (Sulfocamphersäure) mit. Die Darstellung geschah aus Camphersäureanhydrid genau nach der Vorschrift Walter's, nur wurde das verdünnte und filtrirte Reactionsproduct vor dem Absättigen mit kohlens. Blei mit Aether geschüttelt, welcher unveränderte Camphersäure und eine isomere Säure von den Eigenschaften der Mesocamphersäure von Wreden (3) aufnahm. Die aus dem Bleisalze abgeschiedene *Sulfocamphylsäure* bildete krystallinische Krusten und Drusen von der Formel $C_9H_{16}SO_6 + 2 H_2O$; sie verliert das Krystallwasser im Vacuum über Schwefelsäure. Ein *saures Bleisalz* $C_{18}H_{30}PbS_2O_{12} + 4 H_2O$ erhielt Kachler einmal zufällig aus einer nicht hinreichend mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung des neutralen Salzes in fast farblosen, wohl ausgebildeten, flachen Prismen. — Salpetersäure von 1·25 spec. Gew. wirkt bei gelindem Erwärmen heftig auf Sulfocamphylsäure ein. Neben Oxalsäure entsteht hierbei eine Säure $C_7H_{12}SO_7$, welche man als *Sulfopimelinsäure* betrachten könnte :



$$C_9H_{16}SO_6 + O_6 = C_7H_{12}SO_7 + C_2H_2O_4 + H_2O.$$

Sie bildet farblose, in kaltem Wasser sehr lösliche Krystalle. — Destillation des sulfocamphyls. Kali mit Cyankalium, sowie Behandlung mit Phosphorchlorid führte zu keinem Resultat, da der gröfste Theil der Substanz hierbei verkohlte. Auch liefs sich die Sulfogruppe nicht durch Natriumamalgam oder durch Zink und Schwefelsäure eliminiren. Dagegen führte Schmelzen des Kalisalzes mit Kali (im Verhältnifs 1 : 2) bis zur beginnenden Wasserstoffentwicklung zu einem wohlcharakterisirten Zersetzungsproduct, welches beim Ansäuern der Schmelze zuerst als braunes Harz niederfiel, aber nach dem Aufnehmen in Aether und Abdestilliren desselben als ein schwach gefärbtes, schnell

(1) Ann. Chem. Pharm. 169, 178. — (2) Ann. chim. phys. [3] 9, 177 (1843). — (3) Jahresber. f. 1871, 648.

erstarrendes Oel überdestillirte. Abgeprefst und aus Alkohol krystallisirt bildet die neue Substanz farblose fast demantglänzende rhombische Krystalle vom Schmelzp. 148° und der Formel $C_9H_{12}O_2$:



$$C_9H_{16}SO_6 = C_9H_{12}O_2 + H_2SO_3 + H_2O.$$

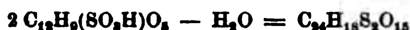
Obwohl sich die Verbindung in Alkalien löst, ist sie doch keine eigentliche Säure, da sie keine Salze bildet und ihre heifse wässerige Lösung (in kaltem Wasser ist sie unlöslich), welche alkalische Kupfer- und Silberlösung reducirt, nicht sauer reagirt. Ein Acetylderivat war nicht zu erhalten, Oxydationsmittel führten zu Oxalsäure, Essigsäure, Kohlensäure und harzigen Producten, Phosphorchlorid und Brom schienen glatter einzuwirken. Ueber die Natur dieser Verbindung läfst sich noch keine Ansicht aufstellen. Für die Sulfocamphylsäure nimmt Kachler im Verlauf der angefügten theoretischen Betrachtungen an (l. c. S. 203), dafs in ihr die Gruppe SO_3H nicht direct, sondern vermittelst Sauerstoff an den Kohlenstoff gebunden sei.

F. Beilstein und A. Kupffer (1) haben auch (2) die Salze der *Cymolsulfosäuren* aus *Kümmelölcymol* und aus *Camphercymol* identisch gefunden. Das Cymol wurde bei gelinder Wärme in schwach rauchender Schwefelsäure gelöst und nach 24 Stunden mit Wasser verdünnt. Die *Barytsalze* $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3\,H_2O$ stellen glänzende Blättchen dar, welche ihr Krystallwasser nicht über Schwefelsäure verlieren, sondern bei 160°. 100 Th. Wasser lösen bei 16·2° und 16·8° 2·5 und 2·6 Th., 100 Th. 90procentigen Alkohols bei 17·5° 5·3 und 5·5 Th. Salz. Die *Bleisalze* $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Pb + 3\,H_2O$ bilden glänzende Blättchen, deren Krystallwasser nicht über Schwefelsäure entweicht. 100 Th. Wasser lösen bei 16° 1·34 und 1·94 Th. Salz. Beim Kochen mit Wasser bildet sich in geringer Menge basisches Salz. Die leichter löslichen *Kalksalze* $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ca + 2\,H_2O$ scheiden sich beim langsamen Erkalten nicht zu concentrirter Lösungen

(1) Ann. Chem. Pharm. 170, 287; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1182. — (2) Vgl. diesen Bericht S. 364, 497.

in breiten glasglänzenden Tafeln ab, deren Krystallwasser nicht im Exsiccator entweicht. Nach Messungen von M. Jerofejew ist die Krystallform monoklin : a : b : c = 1·374 : 1 : 1·124; $\gamma = 95^0 13' 17''$. Beobachtete Formen $\infty P \infty$, $+ P$, $- P$, ∞P, $\infty P\,3$. Zwillingsberührungsfläche ist das Orthopinakoïd $\infty P \infty$, nach welchem auch sehr vollkommene Spaltbarkeit stattfindet sowie nach dem Klinopinakoïd, das als Krystallfläche nicht vorkommt.

Wie schon im vorigen Berichte (S. 613) erwähnt wurde, entsteht, wie aus Pyrogallol, so auch aus *Phloroglucin* bei Einwirkung von Disulfurylsäure eine *Sulfophloroglucinsäure*. Dieselbe bildet nach einer weiteren Mittheilung von H. Schiff (1) mit den Alkalien und Erdalkalien sehr lösliche Salze und färbt sich mit Barytwasser und Eisenchlorid tief violett. Bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid geht sie in ein amorphes Anhydrid über. Man wäscht dasselbe zuerst mit Aether, dann wiederholt mit Wasser und löst es zuletzt durch Digestion mit Wasser bei 50 bis 60° (2). Die gelbe Lösung verhält sich gegen Eiweifs, Leim, Alkaloïde, Säuren, Salze, Jodstärke vollkommen wie Gerbsäure. Sie wird durch Salzsäure gefällt; nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation entsteht durch fractionirtes Fällen mit Salzsäure zuerst ein gelber Niederschlag von der Formel $C_{12}H_{10}S_2O_{11} = 2\,C_6H_6SO_6 - H_2O$, der sich in Wasser leicht löst und beim Kochen mit verdünnten Säuren in die — keine Gerbsäurereactionen besitzende — Sulfophloroglucinsäure zerfällt; zuletzt fällt ein kohlenstoffreicherer Körper annähernd von der Formel $C_{24}H_{18}S_2O_{15}$, der ebenfalls wie Gerbstoff reagirt, aber Jodstärke nicht entfärbt. Er kann aus einer Sulfosäure des Phloroglucid $C_{12}H_{10}O_5$ nach der Gleichung :



$$2\,C_{12}H_9(SO_3H)O_5 - H_2O = C_{24}H_{18}S_2O_{15}$$

entstanden sein.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 26. — (2) Ein hierbei zurückbleibender gelber Rückstand entspricht ungefähr der Formel $C_{12}H_8S_2O_{10} = C_{12}H_{10}S_2O_{11} - H_2O$; er löst sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser zum gröfsten Theil zu Sulfophloroglucingerbsäure.

C. Gräbe (1) machte weitere Mittheilung über die *Phenanthrensulfosäure* $C_{14}H_9 . SO_3H$ (2). Die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung in Wasserbad als krystallinische Masse. Sie löst sich leicht in Wasser, weniger in kaltem, wie in heifsem. Gegenwart anderer Säuren verringert die Löslichkeit in Wasser. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert sie eine in Nadeln krystallisirende, in Alkohol leicht, in Wasser wenig lösliche phenolartige Verbindung. Das *Calciumsalz* $(C_{14}H_9SO_3)_2Ca + 4H_2O$ krystallisirt in farblosen kleinen Tafeln, löst sich sehr leicht in heifsem Wasser, und ist auch in Alkohol leicht löslich. Das aus dem Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenanthren direct erhaltene Salz wird durch Zusatz von Alkohol zu der concentrirten Lösung von Gyps und durch Umkrystallisiren aus Wasser von phenanthrendisulfos. Calcium befreit. Das *Bleisalz* $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + 2H_2O$ ist in heifsem Wasser etwas, aber nicht sehr viel löslicher als in kaltem Wasser, das es reichlich aufnimmt. Auch in Alkohol ist es löslich. Es bildet undeutliche Krystalle. Das *Baryumsalz* ist in Wasser leicht löslich, in heifsem nicht viel mehr als in kaltem und hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung in kleinen undeutlichen Krystallen.

Amine der Fettreihe.

C. Camille (3) hat in dem Methylalkohol, welchen man nebst anderen flüchtigen Producten in den Holzessigfabriken durch Destillation abtrennt, *Methylamin* gefunden. Nach der Neutralisation des alkalisch reagirenden Methylalkohols durch Schwefelsäure setzt sich allmählich ein reichlicher weifser krystallinischer Niederschlag von *schwefels. Methylamin* ab, welches

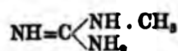
(1) Ann. Chem. Pharm. **167**, 152. — (2) Jahresber. f. 1872, 429. — (3) Compt. rend. **77**, 898; Monit. scientif. 1097; theilweise Bull. soc. chim. [2] **19**, 14; Pharm. J. Trans. [3] **4**, 442.

äufserst zerfliefslich und unlöslich in absolutem Alkohol und in Methylalkohol ist. Beim Erwärmen mit überschüssigem Aetzkalk entwickelte sich ein über Quecksilber aufgefangenes farbloses alkalisches Gas, welches mit fahlgelber Farbe brannte und beim Abkühlen durch Eis keine Tröpfchen von Dimethylamin und Trimethylamin absetzte. Es wird vollständig von Wasser absorbirt und die stark alkalische Lösung giebt mit Cadmiumsalzen einen weifsen, im Ueberschufs sich nicht lösenden Niederschlag. Die wässerige Lösung des Sulfats giebt nach dem Vermengen mit Aluminiumsulfatlösung beim Verdunsten octaëdrische Krystalle von *Methylaminalaun*. Camille meint, dafs das Methylamin durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Aceton neben Aldehyd bei den wiederholten Destillationen entsteht, da Ihm das fortgesetzte Erhitzen der Mischung beider Körper eine Base von den Eigenschaften des Methylamins lieferte.

Auch Lorin (1) wurde durch die beobachtete Gegenwart von zusammengesetzten Ammoniaken in dem salpeters. Methyläther zur Auffindung von *Methylamin* in dem Methylalkohol des Handels geleitet.

G. Delitsch (2) hat durch Erhitzen des Rhodanammoniums auf 220° neben entweichendem Ammoniak und Schwefelkohlenstoff das rhodanwasserstoffs. *Guanidin* erhalten.

Tawildarow (3) erhielt durch Einwirkung von Methylcyanamid ($CH_3.NH.CN$) auf Salmiak das *Methylguanidin* von der Constitution



$$NH{=}C{<}{NH.CH_3 \atop NH_2}$$

Das Platindoppelsalz desselben krystallisirt in schiefen Rhomben.

E. Perret (4) beschreibt ein Verfahren der Darstellung von *Propylamin* durch 32- bis 36stündige Gährung des Verdauungsapparats von Kühen, Kälbern, Schafen oder Ochsen mit dem 4- bis 6fachen Gewicht Wasser und $^1/_{15}$ Potasche oder

(1) Bull. soc. chim. [2] **19**, 16; Ann. chim. phys. [4] **29**, 285. — (2) J. pr. Chem. [2] **8**, 240. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 477 (Corresp.) — (4) Pharm. J. Trans. (3) **3**, 884.

trockener Soda bei 59 bis 64·5° F., Zusatz von Natron, Abdestilliren von 1/8 des Flüssigkeitsvolums, Herstellung des chlorwasserstoffs. Salzes und Auffangen der bei Destillation des letzteren mit Natron übergehenden Dämpfe in vorgelegtem Wasser.

Ueber den therapeutischen Gebrauch von *Propylamin* und *Trimethylamin* wird (1) nach einem Aufsatz von Gubler berichtet.

A. W. Hofmann (2) hat das *Propylendiamin* dargestellt durch mehrtägiges Digeriren von Propylenbromid mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak bei 100°, Uebersättigen mit Kalihydrat, Entwässern der etwa bei 120° übergehenden öligen Flüssigkeit durch Behandeln mit Natrium und Ueberdestilliren im Wasserstoffstrom. Das wasserfreie Propylendiamin $C_3H_{10}N_2$, dessen Dampfdichte das Molekulargewicht 73·66 statt 74 ergiebt, ist eine farblose durchsichtige Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·878 bei 15° und zieht mit aufserordentlicher Begierde Feuchtigkeit an. Ein *Propylendiaminhydrat* $2(C_3H_{10}C_2)$, H_2O zeigte nur 1/3 der vorstehender Molekularformel entsprechenden Dampfdichte. *Propylendiaminchlorhydrat* $C_3H_6 . H_4N_2 . 2HCl$ krystallisirt aus Wasser in schönen langen weifsen, aufserordentlich löslichen Nadeln, welche wenig über 100° schmelzen, sich weniger leicht in Alkohol lösen und sehr hygroskopisch sind. Das Bromhydrat und das Jodhydrat sind dem Chlorhydrat sehr ähnliche gut krystallisirte Salze. Das *Platinsalz* $C_3H_6 . H_4N_2 . 2HCl . PtCl_4$ bildet schöne vierseitige Täfelchen. Das *Nitrat* des Propylendiamins konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Ad. Claus (3) hat Seine in Gemeinschaft mit Nahmmacher (4) ausgeführte Untersuchung über die bei Einwirkung von *Ammoniak auf Dichlorhydrin* entstehenden Amine *Chlorhydrinimid* oder *Diamidohydrin* und *Glycidamin* ausführlich mitgetheilt.

(1) Chem. News **27**, 276. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 308; Monit. scientif. [3] **3**, 992. — (3) Ann. Chem. Pharm. **168**, 29. — (4) Jahresber. f. 1872, 622.

A. Rinne (1) hat das *Aethylallylamin* dargestellt und durch Vergleichung mit dem *Piperidin* (2) erkannt, daſs beide Basen *nicht identisch* sind. Die Mischung von Aethyljodid mit Allylamin, welches nach der Methode von A. W. Hofmann (3) durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Allylsenföl bereitet worden war, erwärmt sich nach kurzer Zeit freiwillig. Es wurden deshalb gleiche Moleküle beider Verbindungen in eine stark abgekühlte Röhre eingeschmolzen, einige Zeit sich selbst überlassen und dann noch kurze Zeit im Wasserbade erwärmt. Die wässerige Lösung des Röhreninhalts wurde mit Kalilauge destillirt, die Base in Salzsäure aufgefangen. Beim Erwärmen des zur Trockne gebrachten salzs. Salzes mit festem Kalihydrat auf dem Wasserbad ging eine stark alkalische Flüssigkeit über, welche aus unangegriffenem Allylamin, Aethylallylamin und einer kleinen Menge von Diäthylamin bestand, woraus sich nach dem Entwässern mit Kalihydrat leicht das bei 84° siedende Aethylallylamin isoliren lieſs als farblose, stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser in jedem Verhältniſs mischt. Das *salzs. Salz* $C_5H_{11}N + HCl$ krystallisirt in kleinen farblosen Blättchen, ist in Wasser sehr leicht löslich und zerflieſst an der Luft. In Alkohol löst es sich schwieriger. Versetzt man seine Lösung mit überschüssigem Platinchlorid, dampft ein, wäscht mit einem Gemisch von Alkohol und Aether und läſst aus Alkohol krystallisiren, so erhält man das *Platindoppelsalz* $2(C_5H_{11}N + HCl) + PtCl_4$ in schönen rothen monoklinen Prismen. Das *schwefels.* Salz $2(C_5H_{11}N) + H_2SO_4$ ist in Wasser auſserordentlich leicht löslich, löst sich auch in Alkohol aber nicht in Aether. Es bildet nach dem Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure eine aus kleinen tafelförmigen Krystallen bestehende Masse. — Das *Diäthylallylamin* bildet sich bei der Einwirkung gleicher Moleküle Aethyljodid und Allylamin in ziemlich beträchtlicher Menge und

(1) Ann. Chem. Pharm. **168**, 261. — (2) Jahresber. f. 1852, 546. — (3) Jahresber. f. 1868, 668.

bleibt bei dem Abdestilliren auf dem Wasserbade gröfstentheils im Destillationsgefäfs zurück. Nach Zusatz von Wasser sammelt es sich als Oel auf der Oberfläche an und geht bei der Destillation über freiem Feuer mit den ersten Wasserdämpfen über, wird abgehoben, mit Kalihydrat entwässert und durch fractionirte Destillation von einer kleinen Menge Aethylallylamin getrennt. Es ist eine farblose wasserhelle, zwischen 100 und 103° siedende Flüssigkeit. Es löst sich in ungefähr dem 20fachen Volum Wasser und die wässerige Lösung zeigt in hohem Grade die auch bei anderen Basen, wie namentlich beim Coniin beobachtete Eigenschaft, sich bei geringer Temperaturerhöhung in Folge der Abscheidung eines Theils der gelösten Base milchig zu trüben. Das salzs. *Diäthylallylamin* $C_7H_{15}N + HCl$ scheidet sich beim Verdunsten der Lösung neben Schwefelsäure in kleinen farblosen Krystallen ab, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Das *Platindoppelsalz* $2(C_7H_{15}N + HCl) + PtCl_4$ stellt kleine röthliche, nicht sehr gut ausgebildete Krystalle dar. Das Diäthylallylamin ist isomer mit Cahours' (1) *Aethylpiperidin*, von dem es sich in gleicher Weise wie das Aethylallylamin vom Piperidin schon durch seinen um etwa 25° niedrigeren Siedepunkt unterscheidet.

A. Lieben und A. Rossi (2) haben zur Darstellung des reinen *Tributylamins* die Gemenge von Butyl-, Dibutyl- und Tributylamin benutzt, die Sie (3) als Nebenproduct bei der Darstellung der normalen Valeriansäure aus rohem Butylcyanid in der alkoholischen Lösung erhalten hatten. Das Destillat der letzteren wurde mit Salzsäure angesäuert, der Alkohol abdestillirt, im Rückstand durch starken Alkohol die Chlorhydrate der Alkaloïde vom Chlorammonium getrennt und das durch Erhitzen mit Kalk erhaltene Gemenge der primären, secundären und tertiären Base mit normalem Butyljodid und Alkohol in zugeschmolzenen Glasröhren 2 Tage auf 110° erhitzt. Nach Ab-

(1) Jahresber. f. 1852, 547. — (2) Ann. Chem. Pharm. **165**, 113; Gazz. chim. ital. 1873, 23. — (3) Jahresber. f. 1871, 588, 698.

destilliren des Alkohols blieb ein dunkles Oel, welches beim Kochen mit concentrirter Kalilauge am Rückflufskühler eine untere wässerige Lösung von Jodkalium u. s. w., eine mittlere braune, beim Erkalten erstarrende Schicht von *Tetrabutylammoniumjodür*, das aus der heifsen wässerigen Lösung in weifsen, nicht hygroskopischen und auch in Alkohol löslichen Krystallblättchen erhalten wurde, und als oberste Schicht ein klares hellgelbes Oel, das *Tributylamin*, lieferte. Letzteres wurde abgegossen, destillirt, mit festem Kali stehen gelassen, abfiltrirt und wiederholt fractionirt. Es siedet unter 740 mm Druck bei 211 bis 215° (corr.), bildet mit Salzsäure weifse Nebel, fällt die Metallsalze, wird aber durch Aetzkali oder Ammoniak als ölige Flüssigkeit aus seinen Salzen abgeschieden. Das spec. Gewicht bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen ist bei 0° = 0·791, 20° = 0·7782, 40° = 0·7677.

H. Ljubavin (1) macht genauere (2) Angaben über das *Valeritrin* $C_{15}H_{27}N$, welches durch ungefähr 40stündiges Erwärmen von 1 Vol. Valeral, welches aus der Natriumsulfitverbindung abgeschieden wurde, mit 2 Vol. alkoholischer Ammoniakflüssigkeit auf 150° erhalten wurde. Zur Reinigung wird die chlorwasserstoffs. Verbindung, welche einen nicht krystallisirenden Syrup vorstellt, mit Kalilauge versetzt, die freie Base mit Wasserdampf abgetrieben und in alkoholischer Lösung durch Pikrinsäure ausgefällt. Das durch Umkrystallisiren aus erwärmtem Alkohol gereinigte *pikrins. Salz* $C_{15}H_{27}N \cdot C_6H_3(NO_2)_3O$ stellt lange gelbe Nadeln vor, welche bei 129 bis 130° schmelzen, in kaltem Alkohol schwer, in warmem leicht löslich sind. Die freie Base Valeritin ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von grofsem Dispersionsvermögen, siedet bei 250 bis 260° unzersetzt, ist leicht löslich in Weingeist, Aether und schwachen Säuren, kaum löslich in Wasser und wässerigen Alkalien. Die Salze krystallisiren meistens nicht und werden

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 565 (Corresp.). — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 626.

durch Wasser, in welchem sie leicht löslich sind, beim Kochen zersetzt. Natrium ist selbst bei 250° ohne Einwirkung auf das überhaupt sehr beständige Valeritrin. Das *Chloroplatinat* $2(C_{15}H_{27}N . HCl) + PtCl_4$ krystallisirt in durchsichtigen spröden orangefarbenen Körnern, welche in Weingeist leicht löslich sind, wenig in Wasser und Aether; in siedendem Wasser schmilzt es zu einem aufschwimmenden, allmählich in Lösung gehenden Oele. Mit Sublimat bildet die Chlorwasserstoffverbindung ein Doppelsalz $C_{15}H_{27}N . HCl + HgCl_2$ in rhomboëdrischen Krystallen, welche in siedendem schwachem Weingeist sich lösen und bei 86 bis 88° schmelzen.

Aromatische Amine.

Ch. Lauth (1) weist, entgegenstehend der Ansicht von A. W. Hofmann (2), nach welcher das bei der Bereitung von Pariser Violett auftretende Methyltoluidin von einer Verunreinigung des dazu verarbeiteten *Methylanilins* herrühre, nach, dafs eine solche Verunreinigung nicht statthabe. Das Methylanilin, welches behufs der Darstellung von Violett mit Oxydationsmitteln behandelt wird, giebt um so reichere Ausbeuten an Violett, je reiner es ist. Um auf eine Verunreinigung mit Methyltoluidin zu prüfen, wurde es erhitzt und während des Siedens in die Masse ein trockener Strom Salzsäure geleitet. Es entwich Chlormethyl und im Rückstande findet sich nur Anilin, kein Toluidin. Die Reaction geht vor sich nach der Gleichung:

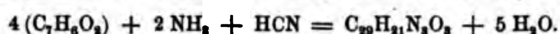


$$C_6H_5 . NH . CH_3 + 2 HCl = C_6H_5NH_2 . HCl + CH_3Cl.$$

Behandelt man *Methyltoluidin* in gleicher Weise, so erhält man Toluidin und Chlormethyl.

(1) Bull. soc. chim. [2] **19**, 489; Monit. scientif. [3] **3**, 797; Compt. rend. **76**, 1209. — (2) N. Handwörterb. der Chemie S. 632; vgl. auch Jahresber. f. 1863, 416; f. 1864, 431.

Von W. Haarmann (1) sind Versuche angestellt, *Amine* aus Salicylaldehyd, Ammoniak und Blausäure zu gewinnen. Auf den Boden eines Gefäfses wurde so viel Cyanammonium gebracht, dafs es denselben gerade bedeckte und darauf ein kleines offenes Gefäfs mit Salicylaldehyd gestellt. An den Wandungen des letzteren setzte sich sofort eine weifse, nach und nach gelb und endlich roth werdende Substanz ab. Dieselbe zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol rothe nadelförmige Krystalle, welche unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und kalter Kalilauge waren. Sie schmolzen bei 168°. Darüber hinaus erhitzt zersetzten sie sich in Blausäure und ein schwarzes Harz. Mit concentrirten Säuren und Alkalien gekocht zerfielen sie in Blausäure, Ammoniak und Salicylaldehyd. — Die Formel der neuen Verbindung ist $C_{29}H_{21}N_3O_3$. Sie entsteht nach folgender Gleichung :



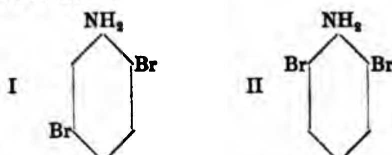
$$4(C_7H_6O_2) + 2\,NH_3 + HCN = C_{29}H_{21}N_3O_3 + 5\,H_2O.$$

Ein ähnlicher Körper von der Zusammensetzung $C_{22}H_{18}N_2O_4$ entsteht durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd mit Cyanammonium. Dieselbe bildet hellgelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, die bei 143° schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen.

Victor Meyer und O. Stüber (2) haben Versuche angestellt, zu beweisen, dafs bei den mittelst directer Substitution des Anilins und Toluidins durch Chlor, Brom, Jod oder NO_2 entstehenden Producten die neu eintretenden Gruppen der Ansicht V. Meyer's gemäfs die der Amidgruppe benachbarte Stellung einnehmen. Bei der Bromirung von Anilin respect. Acetanilid entsteht das 1,2-Bromanilin und es fragt sich nun, ob das durch weitere Einwirkung von Brom entstehende *Dibromanilin* ein Körper ist, welcher das eine Bromatom dem Amid benachbart, das andere aber entfernter trägt, oder ob die beiden Bromatome beim Eintritt ins Molekül eine dem Amid benach-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 338. — (2) Ann. Chem. Pharm. **165**, 161.

barte Stellung einnehmen. Der Versuch ergab die Bestätigung der zweiten Voraussetzung. Beide Ansichten drücken sich in den folgenden Formeln aus :



Nach I wäre das entstehende Dibromanilin das Amidoderivat des bekannten festen (1, 4) Dibrombenzols, nach II würde es sich von einem anderen Dibrombenzol ableiten. Um daher die Herkunft zu prüfen, hatte man das Dibromanilin in ein Dibrombenzol zu verwandeln, welches mit dem bekannten zu vergleichen war. Die Darstellung des Dibromanilins geschah durch Bromirung des Acetanilids und Eliminirung der Acetylgruppe durch Kali. Aus dem Dibromanilin wurde die Amidgruppe durch Eintragen in alkoholischen Salpetrigsäureäther entfernt. Das entstandene Dibrombenzol zeigte nach dem Waschen und Rectificiren eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkte 215° (uncorrigirt) und erstarrt in einer Kältemischung nicht, durch welche Eigenschaften es sich von dem bekannten festen Dibrombenzol *verschieden* erwies. Für die Formel des fraglichen *Dibromanilins* kann deshalb nicht das Schema I in Rechnung kommen. Leider gelang es den Verfassern nicht, aus ihrem Dibrombenzol das Isoxylol synthetisch darzustellen und dadurch die Formel II für das *Dibromanilin* direct zu beweisen.

Zur besseren Charakterisirung der verschiedenen Dibromaniline haben Victor Meyer und O. Stüber (1) das *Dibromanilin* von Riche und Bérard (2) dargestellt und mit dem ihrigen aus Acetanilid erhaltenen verglichen, wobei sich die Verschiedenheit beider Körper direct ergab. Riche und Bérard bereiteten das Dibromanilin aus krystallinischem Dibrombenzol durch Eintragen in rauchende Salpetersäure und Reduction des Nitroproductes durch Schwefelammonium; die

(1) Ann. Chem. Pharm. **165**, 179. — (2) Jahresber. f. 1864, 523.

Verfasser hielten aber die Reduction mittelst Zinn und Salzsäure für zweckmäfsiger. Das aus dem salzsauren Salz durch Kalk frei gemachte und durch Rectification gereinigte *Dibromanilin* ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und bildet zarte seideglänzende, zu Warzen vereinigte Prismen, deren Schmelzpunkt zwischen 51 und 52° liegt (der Schmelzpunkt des Dibromanilins aus Acetanilid liegt bei 79·5°).

C. Wurster (1) hat aus den Nitroproducten der beiden flüssigen Dibrombenzole (2) durch Reduction mittels Zinn und Salzsäure die Amidoderivate, die beiden *Dibromaniline* dargestellt. Die Base wurde dabei gewonnen entweder durch Zusatz von Kalilauge und Ausschütteln mit Aether, oder durch directes Fällen der sauren Lösung mit Wasser, wodurch die Basen bei ihrer geringen Verwandtschaft zu Säuren sich ausscheiden. Die Dibromaniline können durch Umkrystallisiren aus viel Wasser gereinigt werden. Aus dem Nitrometadibrombenzol entsteht hierbei ein Dibromanilin vom Schmelzpunkt 79°, das in seinen übrigen Eigenschaften vollkommen mit denen des gewöhnlichen Dibromanilins, aus welchem ja das Dibrombenzol selbst erhalten wurde, übereinstimmt. Also tritt beim Nitriren des Dibrombenzols die Nitrogruppe an dieselbe Stelle, wo die Amidgruppe sich vorher befand, entsprechend der Stellung 1,3,4. Das Riese'sche Nitrodibrombenzol giebt ein bei 78° schmelzendes Amidoproduct, das sich auch sonst dem Dibromanilin sehr ähnlich verhält.

Victor Meyer und O. Stüber (3) haben auch *Tribromanilin* durch Salpetersäureäther in Tribrombenzol verwandelt und dabei gefunden, dafs dieser Körper mit dem bekannten Tribrombenzol isomer ist. Er bildet schöne nadelförmige Krystalle und schmilzt bei 118·5; er ist unlöslich in Wasser, wenig in kaltem und selbst schwierig löslich in kochendem Alkohol. Er sublimirt schon aus dem Wasserbade in

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1491. — (2) Siehe auch diesen Bericht S. 354. — (3) Ann. Chem. Pharm. 165, 173.

weifsen breiten Nadeln, die der sublimirten Benzoësäure gleichen.

C. Wurster (1) hat ein neues *Bromnitroamidobenzol* vom Schmelzpunkt 149 bis 150° durch Einwirkung von Ammoniak auf bei 60° schmelzendes Nitrodibrombenzol erhalten. Flüssiges, aus Dibromanilin erhaltenes Dibrombenzol wurde durch längeres Kochen mit rauchender Salpetersäure nitrirt, und das durch Wasser ausgefällte und durch Abpressen zwischen Papier gereinigte Nitroproduct in Portionen von 3 bis 5 g mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak auf 220° erhitzt. Durch öfteres Lösen in warmer, dann kalter Salzsäure, wobei unverändertes Nitrodibrombenzol ungelöst zurückbleibt, und Ausfällen mit Wasser wurde das Bromnitroamidobenzol erhalten. Es besitzt eine schön kanariengelbe Farbe, wird in feuchtem Zustande an der Luft bald dunkler, löst sich leicht in Aether, schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol und krystallisirt dann in langen röthlich gefärbten Nadeln. Auch in concentrirten Säuren löst es sich ohne Salzbildung und wird durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Auch in diesem Falle ist also blofs eines der beiden Bromatome des Nitrodibrombenzols durch die Amidgruppe ersetzt worden, und scheint allgemein durch den Eintritt einer Nitrogruppe je ein Bromatom ersetzbar gemacht zu werden. Aus diesem bei 150° schmelzenden Bromnitranilin entstand einerseits das bei 125° schmelzende Bromnitrobenzol (2) und andererseits das Griefs'sche (3) *Phenylendiamin*, letzteres durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure, Ausschütteln der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Aether, Umwandlung des Bromphenylendiamins durch Natriumamalgam in Phenylendiamin, welches nach dem Ausschütteln mit Aether beim Abdestilliren des letzteren als bräunlich gefärbtes, rasch erstarrendes Oel hinterblieb und durch Abpressen und Destillation gereinigt wurde. Es schmolz bei 99° und gab mit Eisenchlorid die charakteristische Reaction.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1543. — (2) Siehe diesen Bericht S. 355. — (3) Jahresber. f. 1871, 710.

H. Salkowski (1) bringt bezüglich Seiner letzten Abhandlung (2) die Mittheilung, dafs die Bildung von *Dinitranilin* aus Dinitranisol schon bei der Temperatur des siedenden Wassers stattfindet. — Das Reductionsproduct des Dinitranilins durch Zinn und Salzsäure ist *Triamidobenzol*. Derselbe empfiehlt zur Isolirung des letzteren aus dem salzs. Salz die Destillation mit Kalk aus kurzen, vorn abwärts gebogenen Verbrennungsröhren. Das so erhaltene Triamidobenzol ist freilich nicht so rein wie das aus Triamidobenzoësäure dargestellte; denn obgleich die beiden Körper theoretisch identisch sind, so wurde doch der Siedepunkt des ersteren bei 340° gefunden, während das letztere bei 330° siedet.

Das von Ihm bei der Reduction des Dinitranilins erhaltene Resultat hat H. Salkowski veranlafst, die bereits früher begonnenen Versuche über die Reduction des *Trinitranilins* wieder aufzunehmen, in der Hoffnung, auf diese Weise zu einem Tetramidobenzol zu gelangen. Doch liefs sich eine Oxydation bei der Reaction nicht verhindern und bestand dasselbe aus einer Base, welche nach der Analyse ihres salzsauren und schwefelsauren Salzes höchst wahrscheinlich die Formel: $C_6H_2\begin{cases}(NH_2)_2\\(OH)_2\end{cases}$ oder $C_6H_2\begin{cases}(NH_2)_2\\(O_2)''\end{cases}$ besitzt, im freien Zustande jedoch nicht erhalten werden konnte. Die beiden genannten Salze enthalten 2, resp. 1 Molekül Säure.

H. Salkowski (3) hat die Einwirkung von Ammoniak auf die beiden isomeren *Mononitranisole* studirt. Das Nitranisol aus flüchtigem Nitrophenol geht hierbei in das Metanitranilin von Zincke über, sowie das Orthonitranisol in das gewöhnliche Nitranilin (β-Hofmann). Während aber das Orthonitranisol schon durch mehrstündiges Erhitzen von wässerigem Ammoniak von 0·93 spec. Gew. auf 140° zum grofsen Theil in das entsprechende Nitranilin übergeht, wird das andere erst bei Temperaturen von 190 bis 200° erheblich angegriffen. Als all-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 139. — (2) Jahresber. f. 1872, 637. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 140.

gemeines Resultat Seiner Versuche folgert Salkowski, dafs die Ersetzung der Gruppe $O.CH_3$ oder $O.C_2H_5$ am Benzolkern durch die Gruppe NH_2 um so leichter stattfindet, je mehr Nitrogruppen die Verbindung besitzt.

Nach A. Gretillat (1) ist das nach der Methode von Hofmann dargestellte *Aethylendiphenyldiamin* $\left(N_2\begin{cases}(C_6H_5)_2\\C_2H_4\\H_2\end{cases}\right)$ stets mit Diäthylendiphenyldiamin $\left(N_2\begin{cases}(C_6H_5)_2\\(C_2H_4)_2\end{cases}\right)$ verunreinigt, welches letztere aber von dem ersteren durch Auflösen in kochender concentrirter Essigsäure und Hinzufügen von gewöhnlichem Alkohol abgeschieden wird. Die ausfallenden Krystalle sind Diäthylendiphenyldiamin. Im Aethylendiphenyldiamin können die zwei freien Wasserstoffatome sowohl durch Säureradicale der Fettreihe als auch der aromatischen Reihe vertreten werden und ist beispielsweise das *Aethylendiacetyldiphenyldiamin* ein krystallinischer, in kochendem Alkohol und Ligroïn leicht löslicher Körper, welcher noch basische Eigenschaften besitzt, während das entsprechende *Aethylendibenzoyldiphenyldiamin* keine basischen Eigenschaften mehr zeigt. — Durch die Einwirkung von Aethylenbromür auf Toluidin bei 150° in einem geräumigen Kolben am Rückflufskühler entstehen nach Gretillat zwei Basen, das Aethylenditoluyldiamin und das Triäthylentritoluyltriamin, von denen sich die erstere sehr leicht, die letztere sehr schwierig in Alkohol löst. Das *Triäthylentritoluyltriamin* $\left(N_3\begin{cases}(C_2H_4)_3\\(C_6H_4.CH_3)_3\end{cases}\right)$ bildet in reinem Zustande sehr schöne Nadeln und schmilzt bei 186°. Sein salzsaures Salz krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 189°. Das Aethylenditoluyldiamin $\left(N_2\begin{cases}(C_6H_4.CH_3)_2\\C_2H_4\\H_2\end{cases}\right)$ ist seiner Leichtlöslichkeit wegen schwierig rein zu erhalten. Man reinigt es aus seinen Salzen. Es bildet Krystalle, die bei 97·5° schmelzen. Seine salzsaure Verbindung

(1) Monit. scientif. [3] **8**, 383.

ist ein in weifsen langen Nadeln krystallisirendes, in kochendem Wasser leicht lösliches Salz.

Nach D. Tommasi (1) bilden sich bei der Einwirkung von Chloracetylchlorür [$(CH_2 . Cl) . CO . Cl$] auf Anilin und Toluidin zwei Körper, das Phenylchloracetamin und das Toluylchloracetamin. Das *Phenylchloracetamin* $\left(N\left\{\begin{matrix}(C_6H_5)\\ H\\ (C_2H_2ClO)\end{matrix}\right.\right)$ krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in Warzen. Es schmilzt bei 97° und sublimirt bei höherer Temperatur. Aether und Essigsäure lösen es leicht, Schwefelsäure und Salzsäure ebenfalls in der Wärme. Das *Toluylchloracetamin* $\left(N\left\{\begin{matrix}(C_7H_7)\\ H\\ (C_2H_2 . ClO)\end{matrix}\right.\right)$ krystallisirt in prismatischen Nadeln, die bei 110° sublimiren und bei 162° schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, ebenso in Salzsäure. Schwefelsäure und Essigsäure lösen es leicht.

E. Demole (2) hat durch Einwirkung von Aethylenoxyd auf Anilin das *Oxäthenanilin* erhalten. Er verfuhr in der Art, dafs er in ein stark abgekühltes Rohr Aethylenoxyd treten liefs, dann eine äquimolekulare Menge Anilin hinzufügte, darauf das Rohr zuschmolz und der Einwirkung einer Temperatur von 50° aussetzte. In einigen Stunden ist die Reaction vollendet. Das Product wird fractionirt bis zum Siedepunkte 279 bis 282°. Frisch bereitet ist der Körper eine farblose Flüssigkeit, in Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer löslich, leicht löslich aber in Chloroform. Seine wässerige Lösung wird durch Chlorkalk grün gefärbt. Der Siedepunkt der reinen Substanz ist bei 280°. Der Bildungsweise zufolge ist die Constitution des Oxäthenanilins $N\left\{\begin{matrix}H\\ C_6H_5\\ (CH_2 . CH_2 . OH)\end{matrix}\right.$.

(1) Bull. soc. chim. [2] 19, 400; Compt. rend. 76, 885. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1024.

H. Hübner und H. Retschy (1) berichten über eine Base aus Nitrobenzanilid. Bei der Reduction desselben mit Zinn und Salzsäure entsteht zunächst *monobenzoylirtes Diamidobenzol* [$NH_2 . C_6H_4 . (NH . CO . C_6H_5)$] und darauf die neue Base $C_{13}H_{10}N_2$. Dieselbe bildet, aus ihren Salzen mit Ammoniak abgeschieden, farblose kurze Nadeln. In Wasser ist sie fast unlöslich, sie ist wenig löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung wird sie in glänzenden durchsichtigen rhombischen Tafeln erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt über 240°. Das Zinndoppelsalz derselben krystallisirt in kleinen, fast farblosen Nadeln, das Platindoppelsalz [$(C_{13}H_{10}N_2)_2(HCl)_2PtCl_4$] bildet gelbe Nädelchen. Das salpetersaure Salz besteht aus durchsichtigen farblosen Nadeln. Das schwefelsaure Salz krystallisirt in schönen, meist zu Büscheln vereinigten farblosen Nadeln; die freie Base läfst sich nitriren.

Rich. Wanstrat (2) untersuchte das Verhalten der Oxysäuren gegen Anilin und Phosphortrichlorid. Nach Hofmann (3) bilden einbasische gesättigte Säuren, in geeigneten Verhältnissen mit Anilin und Phosphortrichlorid gemischt, Basen mit dreiatomigen Kohlenwasserstoffradicalen. Auf gleiche Weise behandelt müfste hiernach die Salicylsäure einen Körper der Constitution $\left.\begin{matrix}(C_7H_4 . OH)''' \\ C_6H_5 \\ C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2$ liefern. Die Einwirkung von Anilin und Phosphortrichlorid auf Salicylsäure verlief jedoch nicht in diesem Sinne, denn es entstand das *Anilid der Salicylsäure* [$(C_6H_4OH) . CO . (NH . C_6H_5)$]. Diese Verbindung schmilzt bei 134 bis 135°, wird von verdünnten Säuren nicht, von verdünnten Alkalien aber beim Kochen allmählich in Salicylsäure und Anilin zersetzt. Mit Barythydrat erhitzt liefert sie Phenol und Anilin. In concentrirter Schwefelsäure ist der Körper leicht löslich, und aus dieser Lösung wird er durch Wasser

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 798 u. 1128. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 336. — (3) Jahresber. f. 1865, 413.

unverändert abgeschieden. In Alkohol gelöst und mit Eisenchlorid versetzt giebt er die Salicylsäurereaction (Violettfärbung), die Bildung des Anilids erfolgt durch die wasserentziehende Wirkung des Chlorids. In ähnlicher Weise wurde das *Salicylsäuretoluidid*, aber nicht rein erhalten.

W. Haarmann (1) stellte *Derivate des Salicylanilids* dar. Nach dem Vorgange von Schischkoff (2), welcher Anilin auf Salicylaldehyd einwirken liefs und dadurch Salicylanilid $\left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH.C_6H_5\\COH\end{matrix}\right.\right)$ erhielt, hat Haarmann *Monobromsalicylanilid* erhalten, als Er Anilin mit Monobromsalicylaldehyd unter Erhitzen zusammenbrachte. Die Verbindung bildet ziegelrothe Nadeln. Sie hat die Formel $C_6H_3Br\left\{\begin{matrix}NH.C_6H_5\\COH\end{matrix}\right.$. *Cyanwasserstoffsaures Salicylanilid* entsteht nach Haarmann durch Einwirkung von wasserfreier Blausäure auf eine alkoholische Lösung von Salicylanilid oder auf ein Gemenge von Anilin und Salicylaldehyd. Im ersteren Falle erfolgt eine schwache, im letzteren eine stürmische Reaction. Das *cyanwasserstoffsaure Salicylanilid* bildet rein weifse Krystallblättchen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. An der Luft werden dieselben hellroth, ohne sich zu zersetzen. Andauernd auf 100° erhitzt zersetzt sich die Substanz in Blausäure und einen harzartigen Rückstand. Seine Formel ist: $\left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH.C_6H_5\\COH\end{matrix}\right.\right)CNH$. — *Salicylparanitranilid* wird aus Paranitranilin und Salicylaldehyd erhalten. Es bildet feine hellgelbe Nadeln, welche bei 115° schmelzen. Mit Cyanwasserstoff vereinigt es sich nicht zu einem Salz.

A. W. Hofmann (3) hat, um über die Zusammensetzung der *violetten Farbabkömmlinge des Methylanilins* Aufschlufs zu erhalten, reines *Dimethylanilin* oxydirt. Als Oxydationsmittel wurde einerseits Kaliumchlorat und Kupfervitriol, andererseits

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 338. — (2) Jahresber. f. 1857, 318. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 352; Monit. scientif. [3] **3**, 536.

Kupfernitrat und Kochsalz verwendet. Die Ingredienzien wurden mit Sand zu einer homogenen Masse verarbeitet und im ersten Falle auf dem Wasserbade mehrere Tage, im zweiten Falle 48 Stunden lang bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur erwärmt. Der in beiden Fällen entstehende Farbstoff ist das *Methylchlorhydrat* des *Trimethylrosanilins*. Die freie Base, das *Methylhydrat des Trimethylrosanilins*, wird aus dem Rohproduct mittelst Natronlösung erhalten. Es ist ein schwarzkrystallinischer blauer Niederschlag, im trockenen Zustande ein rothbraunes Pulver, in Wasser und Aether unlöslich, dagegen in Alkohol mit schön violetter Farbe löslich. Auch von verdünnten Säuren wird die Base mit Leichtigkeit aufgenommen. Die so gebildeten Salze werden durch Ammoniak zerlegt. Die Zusammensetzung der Base ist $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3$, $CH_3 . OH$. Das *Jodmethylat des Trimethylrosanilins* wird aus dem Methylhydrat das Trimethylrosanilins durch Lösen der Base in Alkohol und Hinzufügen von wässeriger Jodwasserstoffsäure erhalten. Es besteht aus mikroskopischen, in Alkohol und Wasser nur schwierig löslichen Nadeln. Das *Methylpikrat des Trimethylrosanilins* stellt schöne bronzefarbene Nadeln vor, die sich leicht in siedendem und etwas weniger leicht in kaltem Alkohol lösen. Die *Leucoverbindung, dem Methylhydrat des Trimethylrosanilins* entsprechend, wird durch Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium unter Druck bei 100° auf die Violettbase erhalten. Es sind grofse breitgedrückte Krystallnadeln, welche beim Trocknen einen Stich ins Violette annehmen, in kaltem wie in heifsem Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Ihre Zusammensetzung ist entweder $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3$, CH_3H oder $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3H_2$, da die Analyse kaum zwischen diesen beiden Formeln zu entscheiden erlaubt. Zur Entscheidung der Frage, ob das obige aus Methylanilin gewonnene Violett identisch oder isomer mit dem aus Rosanilin fabrikmäfsig bereiteten sei, wurde von Hofmann versucht, aus dem Violett des Methylanilins das *Dijodmethylat* darzustellen. Waren die betreffenden Körper identisch, so mufste das entstehende Dijodmethylat das bekannte Jodgrün sein und durch weitere Ein-

führung von Jodmethyl mufste das prachtvoll krystallisirende violette Trijodmethylat entstehen. — Der Versuch ergab die *Identität* der fraglichen Körper. — Im Anschlufs hieran giebt Hofmann eine Vorschrift zur Darstellung des *Trijodmethylrosanilins* aus Rosanilin. Eine Mischung von 10 Thl. Rosanilinbase, 12 Thl. Jodmethyl und 20 Thl. Methylalkohol — sämmtliche Substanzen möglichst rein — wird in einem emaillirten Autoclaven 3 bis 4 Stunden lang einer 115° nicht übersteigenden Temperatur ausgesetzt. Nach Abdestilliren des überschüssigen Methyljodids werden die Krystalle durch Umkrystallisiren gereinigt.

Lydia Lesemann (1) hat einen krystallinischen Körper untersucht, welcher laut Angabe bei der Bereitung des *Methylanilins* entsteht und sehr hoch siedet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{15}N$. Er ist leicht löslich in Weingeist und Aether und schmilzt bei 87°. Die wenig lösliche Platinverbindung entspricht der Formel $(C_{10}H_{15}N, HCl)_2PtCl_4$. Beim Erhitzen mit Bromäthyl entsteht ein durch alkalische Lauge nicht zu veränderndes Bromür $C_{12}H_{20}NBr$. Der Körper ist daher eine *Nitrilbase* von der Zusammensetzung $C_6H_3(CH_3)_2\text{-}N{<}^{CH_3}_{CH_3}$.

John Spiller (2) berichtet über neue Quellen von *Methyl-* und *Aethylanilin*. Bei der Bereitung von Hofmann's Violett durch Einwirkung von Jodmethyl oder Jodäthyl auf Rosanilin bleibt als Nebenproduct eine dunkle pechartige Masse, Hofmann's *Harz*, zurück. Dasselbe verflüssigt sich leicht in kochendem Wasser, mit welchem es fast dasselbe specifische Gewicht zeigt. In verdünnten Säuren ist es mit dunkelbrauner Farbe ziemlich löslich und wird es aus dieser Lösung mit Alkalien unverändert ausgefällt. Auch kochender Alkohol sowie Benzol lösen das Harz, ebenso Eisessig, aus welcher letzteren Lösung es aber nach Verdünnen mit Wasser niedergefällt wird. — Es

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 446 (Corresp.). — (2) Lond. R. Soc. Proc. 21, 204; Am. Chemist 1873, 4, 108; Pharm. J. Trans. [3] 3, 844.

läfst sich nun aus dem Harz des Methylrosanilins durch trockene Destillation eine grofse Menge *Methylanilin* gewinnen. Zu dem Ende wird es zuerst einige Zeit geschmolzen, um die Feuchtigkeit zu entfernen, sodann aus einer eisernen Blase mit oder ohne Hinzufügung von Holzkohle destillirt. Man erhält ein widrig riechendes Oel, welches *Methylanilin* ist und rectificirt bei 200° siedet. Mit Arsensäure giebt es ein Violett von etwas rother Tinte, auch andere Oxydationsmittel führen es in Farbstoffe über. — *Aethylanilin* wurde entsprechend aus dem Harz des Aethylrosanilins gewonnen.

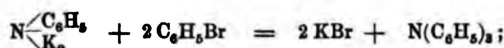
Nach V. Merz und W. Weith (1) schmilzt reines *Diphenylamin,* den früheren Angaben (45°) zuwider, constant bei 54°. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird es intensiv blau gefärbt. *Acetyldiphenylamin* $\left(N\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_3O\end{matrix}\right)$ entsteht aus Diphenylamin, wenn es in Benzol gelöst und mit Chloracetyl versetzt wird. Es bildet im reinen Zustande perlmutterglänzende, keilförmig gestaltete farblose Tafeln vom Schmelzpunkte 99·5°. Aus dem Diphenylamin wird durch Chlorkohlensäureäther in Benzollösung ferner das *Diphenylurethan* $\left(N\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ CO\,.\,OC_2H_5\end{matrix}\right)$ erhalten. Dasselbe wird aus Amylalkohol am besten umkrystallisirt und besteht im reinen Zustande aus schönen farblosen Prismen. Der Schmelzpunkt ist anfänglich bei 72°, nach längerem Erhitzen der Substanz sinkt er aber auf 66°.

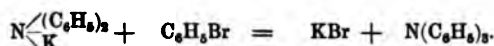
V. Merz und W. Weith erhielten zu gleicher Zeit das *Triphenylamin* $N(C_6H_5)_3$, als Sie auf Anilinkalium (durch Auflösen von Kalium in Anilin bereitet) Brombenzol einwirken liefsen. Man verfährt zweckmäfsig so, dafs man am Rückflufskühler in eine erhitzte Mischung von Anilin mit Anilinkalium das Brombenzol eintropfen läfst. Das Reactionsproduct enthält Triphenylamin neben Diphenylamin, welche durch fractionirte Destillation von einander getrennt werden. Das *Triphenylamin*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1511 u. 1514.

siedet weit über 300° (Siedepunkt des Diphenylamins = 310°); es läfst sich auch aus Diphenylamin gewinnen und zwar ganz auf dieselbe Weise, wie aus Anilin, durch Einwirkung von Diphenylaminkalium auf Brombenzol :







Das *Triphenylamin* löst sich nur wenig in kaltem, nicht sehr leicht in heifsem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Es krystallisirt aus heifsem Weingeist in kleinen Schuppen, aus Ligroïn dagegen in grofsen wohlausgebildeten Krystallen, aus Aether erhält man es in prachtvollen grofsen glasglänzenden pyramidalen Formen. Es schmilzt bei 127°. Nach Kenngott sind die Krystalle quadratisch von der Combination P . 0 P, welche bis zum Verschwinden der Basisflächen einerseits und bis zu dicktafeligen Krystallen 0 P . P andererseits führt. Für die Pyramide fand Derselbe durch directe Messungen der End- und Seitenkanten und der Combinationskanten P/0 P im Mittel, den Endkantenwinkel = 102·5° und den Seitenkantenwinkel = 124·5°. Der Körper verbindet sich nicht mit Säuren, er löst sich aber in concentrirter Schwefelsäure und färbt dieselbe zunächst violett, später prachtvoll blau. Durch Eisessig wird die gleiche Farbenerscheinung besonders schön bewirkt. Die Eisessiglösung färbt sich durch Salpetersäure anfangs prächtig grün, dann bei mehr Säure gelb, unter Abscheidung gelber Flocken.

Nach E. Jacquemin (1) entsteht durch Behandlung von einem Gemisch aus *Anilin* und *Phenol* mit unterchlorigsaurem Natron das Natronsalz einer nach Ihm benannten Säure, der *Erythrophensäure*. Dieselbe bildet tief blau gefärbte Salzlösungen. Dieses Verhalten läfst sich als eine Reaction auf Anilin und Phenol benutzen.

(1) Bull. soc. chim. [2] **20**, 68; Compt. rend. **76**, 1605.

A. W. Hofmann und C. A. Martius (1) berichten über eine neue Reihe von *Diaminen,* welche bei der Fabrikation des Methylanilins als Nebenproduct auftreten. Ein Theil der basischen Oele, welche aus dem in den Autoclaven gebildeten Reactionsproducte durch Kalk in Freiheit gesetzt worden sind, kann durch Wasserdampf verflüchtigt werden, ein anderer erheblicher Theil jedoch nicht. Der letztere bildet Oele, welche bei starker Winterkälte zu einer butterartigen Masse erstarren, die, mittelst Pressen zwischen Leinwand von der anhängenden Flüssigkeit getrennt und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol im krystallinischen Zustande erhalten werden. Diese Krystalle sind ein Gemenge verschiedener Basen, aus welchen sich jedoch *eine* vermöge ihrer Krystallisationsfähigkeit mit Leichtigkeit im reinen Zustande isoliren läfst. Zu dem Ende wird das geprefste Rohproduct in Salzsäure gelöst, die Lösung von den theerartigen Abscheidungen getrennt und mit Kali gefällt. Die ausgeschiedene braune Flüssigkeit erstarrt nach wenigen Augenblicken zu einem Krystallbrei. Man prefst und löst den Rückstand in siedendem Alkohol. Die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Sie zeigen dann den Schmelzpunkt 83°, sind unlöslich in Wasser, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem leicht löslich, sowie auch in Schwefelkohlenstoff und Aether. Die reinen Krystalle sind wohlausgebildete Nadeln von prächtigem Seidenglanz. Sie besitzen die Zusammensetzung $C_{19}H_{26}N_2$. Das *chlorwasserstoffsaure Salz* ist sehr leicht löslich in Wasser, das *bromwasserstoffsaure Salz* bildet dünne rhombische Blättchen der Formel $C_{19}H_{26}N_2$, 2 HBr. Das analoge *jodwasserstoffsaure Salz* bildet grofse Blätter. Die Quecksilberchloridverbindung ist ein krystallinischer Niederschlag und hat die Zusammensetzung : ($C_{19}H_{26}N_2$, 2 HCl) 3 $HgCl_2$. Um über die Constitution der fraglichen Base Aufschlufs zu erhalten, wurde ihr Verhalten gegen Jodmethyl studirt. Bei 100° geht die Reaction am besten vor

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 345.

sich. Das erhaltene Product, aus 1 Mol. Base und 2 Mol. Jodmethyl bestehend, ist eine feste weifse gypsartige Masse, welche aber durch kochendes Wasser unter Freiwerden von Jodmethyl zerlegt wird und in eine Verbindung von der Formel $C_{19}H_{26}N_2$, CH_3J, ein *Jodid* übergeht, welches schöne weifse abgeplattete in heifsem Alkohol leicht lösliche Nadeln bildet. Das Jodid wird aus wässeriger Lösung durch ein Alkali ausgefällt. Durch Silberoxyd wird aus dem Jodid eine *Hydroxylverbindung* erzeugt von stark basischer Natur, aus welcher verschiedene Salze bereitet wurden. Hiernach ist die untersuchte Base ein *tertiäres Diamin*. Ihre Zusammensetzung ist Hofmann und Martius zufolge $[C_{12}H_5(CH_3)_3].[N(CH_3)_2]_2$, sonach ein Benzidin $[C_{12}H_8(NH_2)_2]$, in welchem drei Wasserstoffatome des Kerns sowohl, als auch die vier Wasserstoffe der Seitenketten NH_2 durch Methyl vertreten sind. Nach einer anderen Auffassung könnte auch die Formel der Base $\left.\begin{matrix}[C_6H_3(CH_3)_2]_2\\ CH_2\\ (CH_3)_2\end{matrix}\right\}N_2$ geschrieben werden.

H. Hübner und H. Retschy (1) haben das von Griefs (2) beschriebene *Metadiamidobenzol* erhalten, indem sie Acetanilid zuerst bromirten, dann nitrirten und dieses Bromnitroacetanilid mit Kali verseiften, wodurch Bromnitroanilin vom Schmelzpunkte 110° in orangerothen Nadeln erhalten wurde, darauf mit nascirendem Wasserstoff in Bromdiamidobenzol (Schmelzpunkt 63°) überführten und endlich dieses von neuem mit nascirendem Wasserstoff behandelten. Das direct aus Bromanilin erhaltene Bromnitranilin ist mit dem obigen identisch und durch nascirenden Wasserstoff wird aus diesem sowohl das beschriebene Bromdiamidobenzol als auch das *Metadiamidobenzol* von Griefs erhalten. Bei der Amidirung von Bromnitroacetanilid entsteht als Nebenproduct eine sehr lösliche Base

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 795. — (2) Jahresber. f. 1872, 730.

entsteht, welche wahrscheinlich folgende Zusammensetzung besitzt $C_6H_4\begin{cases}(N.H)CH_3\\N=C\end{cases}$.

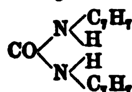
L. Schad (1) berichtet über die Darstellung von *Metatoluidin* aus käuflichem Anilin. Käufliches Anilin vom Siedepunkt 196 bis 204° wird mit heifser Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. in das Nitrat verwandelt. Die heifse Lösung wird kalt gerührt und das ausgefällte Krystallmehl geprefst. Letzteres wird mit heifsem Wasser auf das spec. Gewicht 1·1 gebracht (heifs gemessen), darauf kalt gerührt und werden abermals die abgeschiedenen Krystalle geprefst. Diese Operation wird zweimal wiederholt mit den Unterschieden, dafs die heifsen Lösungen das erstemal das spec. Gew. von 1·075, das zweitemal von 1·05 besitzen. Der letzte Prefskuchen liefert mit caustischer Soda destillirt ein Oel, welches in heifser Salzsäure von 20 Proc. Gehalt gelöst wird. Nun rührt man kalt und saugt die Flüssigkeit von den Krystallen ab. Letztere werden dann noch zweimal in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, jedesmal kalt gerührt und die Mutterlauge abgesaugt. Die letzten Krystalle geben mit caustischem Natron rectificirt reines, bei 197° siedendes *Metatoluidin*. Die Ausbeute beträgt etwa 10 Proc.

R. Bindschedler (2) giebt folgende leichte Trennungsmethode für Toluidin von Pseudotoluidin. Man löst in 25 l kochenden Wassers 2500 g Oxalsäure, setzt 6 l concentrirte Salzsäure zu und giefst langsam 10 kg käufliches Toluidin ein, erhitzt nochmals zum Kochen, läfst unter beständigem Umrühren auf 60° erkalten und filtrirt rasch den krystallinischen Niederschlag ab. Dieser giebt nach dem Pressen und Waschen mit etwas Wasser durch Zersetzen mit Natronlauge und Destillation krystallinisches *Toluidin*. Zu dem erkalteten Filtrat setzt man unter Umrühren weitere 2 kg Oxalsäure, wodurch der krystallinische Niederschlag vermehrt wird. Derselbe besteht aus

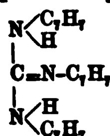
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1361. — (2)

einem Gemisch von oxalsaurem Toluidin und oxalsaurem Pseudotoluidin, welches für die Darstellung von Toluidin zu einer neuen Operation bei Seite gestellt wird. Nachdem man sich überzeugt hat, dafs das Filtrat durch concentrirte Oxalsäurelösung beim Schütteln nicht mehr gefällt wird, wird dasselbe mit Natronlauge destillirt und das ölige Destillat nach dem Trocknen rectificirt. Es besteht aus technisch reinem *Pseudotoluidin.*

E. Girard (1) hat sowohl aus Pseudotoluidin mit Kohlenstoffoxychlorid, als auch durch Erhitzen von Harnstoff mit Pseudotoluidin das *Dipseudotolylcarbamid*



erhalten. Es krystallisirt in schönen weifsen Nadeln. Mit Schwefelkohlenstoff giebt es *Dipseudotolylschwefelharnstoff* und Kohlenoxysulfid. Das *Tripseudotolylguanidin*



wurde sowohl aus Dipseudotolylharnstoff durch Erhitzen mit Phosphortrichlorid und Pseudotoluidin, als auch aus dem entsprechenden Sulfoharnstoff durch Erhitzen mit Pseudotoluidin allein oder in weingeistiger Lösung mit Pseudotoluidin und Bleioxyd dargestellt. Das *Tripseudotolylguanidin* bildet weifse, zu blumenkohlartigen Massen gruppirte Nadeln; es schmilzt etwas über 100°, löst sich nicht in Wasser, dagegen in Alkohol und Ligroïn. Wird das Guanidin mit Schwefelkohlenstoff auf 180° erhitzt, so entsteht *Dipseudotolylschwefelharnstoff* und *Pseudotolylsenföl* [(C=S)=N . C_7H_7]. Letzteres wird am besten aus dem Schwefelharnstoff durch Kochen mit rauchender Salzsäure erhalten:



$$(NH . C_7H_7) . C=S . (NH . C_7H_7) + HCl = NH_2 . C_7H_7, HCl + (C=S)=N . C_7H_7.$$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 444 (Corresp.).

Es ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit von stark lichtbrechenden Eigenschaften, ist leicht mit Wasserdämpfen flüchtig und siedet constant bei 239°. Das Pseudotolylsenföl bildet nach Art der Senföle mit Aminbasen leicht Schwefelharnstoffe. — Mit Chlorkohlensäureäther giebt das Pseudotoluidin öliges *Pseudotolylmethan*. Wird dieses mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt, so destillirt *Pseudotolylcyanat*. Dasselbe ist eine farblose, stark lichtbrechende und heftig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 186°.

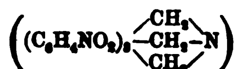
Nach H. Hübner und P. F. Roos (1) entsteht beim Nitriren des Parabromtoluols ein Gemenge von Nitrobromtoluolen, aus welchem aufser dem bekannten α-Parabromtoluidin (Schmelzpunkt 32°) und dem β-Parabromtoluidin (Schmelzpunkt 75°) noch ein neues *γ-Orthobromtoluidin* dargestellt wurde, welches eine bei 0° nicht erstarrende Flüssigkeit ist.

N. Gerber (2) hat *Ditolylamin* aus Toluidin durch Erhitzen mit Toluidinchlorhydrat dargestellt. Dasselbe bildet lange weifse Nadeln, welche bei circa 79° schmelzen. Hieraus wurde das *Acetylditolylamin* (Schmelzpunkt 85°) sowie das *Benzoylditolylamin* (Schmelzpunkt 125°) erhalten.

Jul. Strakosch (3) berichtet über *Nitro-* und *Amidobenzylamin*. Ausgegangen wurde vom Nitrobenzylchlorid, welches durch Eintröpfeln von Benzylchlorid in rauchende, auf — 15° abgekühlte Salpetersäure dargestellt war. Durch Waschen und Umkrystallisiren aus Alkohol wird das Nitrobenzylchlorid gereinigt. Dasselbe wird durch Digestion mit wässerigem Ammoniak bei 100° leicht in das *secundäre Nitrobenzylamin* verwandelt. Diese Base bildet grofse gelblich glänzende Blätter, welche in heifsem Alkohol löslich, in Aether und Wasser unlöslich sind und bei 93° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen, die bei 80° wieder erstarrt. Dieselbe scheint unzersetzt für sich zu destilliren, wird aber mit Wasserdämpfen nicht verflüchtigt. Das

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 799. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 446 (Corresp.). — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1056.

salzsaure Salz von der Formel $\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2 . C_6H_4 . CH_2}{NO_2 . C_6H_4 . CH_2}>NH$, HCl krystallisirt in glänzenden gelblichen Säulen, ist in heifsem Wasser, Alkohol und heifser Salzsäure schwer löslich und schmilzt bei 212°. Es giebt mit Platinchlorid ein in lichtgelben Nädelchen krystallisirendes Platindoppelsalz, fast unlöslich in heifsem Wasser und Alkohol. Dasselbe hat die Zusammensetzung $(C_{14}H_{13}N_3O_4, HCl)_2, PtCl_4$. — Im Rückstande von der Bereitung des secundären Nitrobenzylamins fand sich ein *tertiäres Nitrobenzylamin*



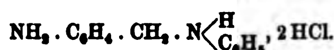
vor. Dasselbe krystallisirt in weifsen glänzenden Nadeln, welche in heifsem Alkohol sehr wenig, in Wasser und Aether nicht löslich sind. Nitrobenzol und Essigsäure lösen es in der Hitze. Es schmilzt bei 163° unter Entwickelung eines angenehmen Geruches. Es besitzt keine basischen Eigenschaften. Das *tertiäre Nitrobenzylamin* kann auch durch mehrstündiges Erhitzen von secundärem Nitrobenzylamin mit einer alkoholischen Nitrobenzylchloridlösung bei 100° im geschlossenen Rohr erhalten werden. — Obgleich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Nitrobenzylchlorid voraussichtlich auch das primäre Nitrobenzylamin gebildet wird, so gelang es nicht, dasselbe zu isoliren. Hingegen fand sich in der Mutterlauge des Rohproductes beim Ausziehen mit heifser Salzsäure, nachdem das oben beschriebene secundäre Nitrobenzylamin entfernt war, ein Körper, und zwar wahrscheinlich ein zweites secundäres Nitrobenzylamin vor, dessen salzsaures Salz den Schmelzpunkt bei 173° zeigte. Die daraus abgeschiedene freie Base schmolz oberhalb 100°. Eine Analyse konnte davon bis jetzt nicht ausgeführt werden. — *Secundäres Amidobenzylamin* entsteht leicht aus dem entsprechenden Nitrobenzylamin durch Zinn und Salzsäure. Der Versuch, mit Schwefelammonium zu reduciren, mifslang. Das *salzsaure Salz* des secundären Amidobenzylamins



bildet weifse glänzende, in Wasser leicht, in Salzsäure schwerer,

in Alkohol und Aether nicht lösliche Blättchen. Das *Platindoppelsalz* krystallisirt in grofsen, spiefsartig rothgelben Nadeln, die von heifsem Wasser leicht, von Salzsäure schwerer, von Alkohol nicht gelöst werden. Sie entsprechen der Formel $[(C_7H_6NH_2)_2{=}N{-}H, 3\,HCl], PtCl_4$. Die freie Base, welche durch Natron aus dem salzsauren Salz abgeschieden wird, krystallisirt aus Wasser in atlasglänzenden Nadeln oder Blättern, die auch durch Alkohol und Aether in der Wärme gelöst werden und bei 106° scchmelzen. Mit Wasserdämpfen ist die Base nicht flüchtig, für sich erhitzt destillirt sie aber unzersetzt. An der Luft färbt sie sich leicht braun. *Tertiäres Amidobenzylamin* wird bei vorsichtiger Reduction von tertiärem Nitrobenzylamin gebildet. Man behandelt mit Zinn und Salzsäure nur so lange, bis Lösung eingetreten ist und fällt dann sogleich das Zinn durch Schwefelwasserstoff aus. Das zurückbleibende salzsaure Salz giebt auf Zusatz von Natronlauge die freie Base. Durch länger dauernde Einwirkung des Reductionsmittels auf tertiäres Nitrobenzylamin tritt Spaltung in secundäres Amidobenzylamin und Toluidin ein. Das *tertiäre Amidobenzylamin* entspricht der Formel $(NH_2 . C_6H_4 . CH_2)_3N$. Es krystallisirt in demantglänzenden Octaëdern, die in heifsem Alkohol und Aether gut, in Wasser nicht löslich sind und bei 136° schmelzen. Sie sind mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, destilliren aber für sich erhitzt unzersetzt. Ihr salzsaures Salz besteht aus gelben Krystallnadeln, die jedoch in Wasser, Salzsäure und Alkohol so sehr löslich sind, dafs sie nicht in reinem Zustande erhalten werden konnten. — *Nitrobenzylphenylamin* bildet sich nach J. Strakosch beim Behandeln von Nitrobenzylchlorid mit einem Ueberschufs von Anilin in der Wärme. Nach der Einwirkung zieht man mit heifser Salzsäure aus und behufs Trennung der neuen Base von dem salzsauren Anilin wird mit einem grofsen Ueberschufs verdünnter Salzsäure erwärmt, wobei das letztere in Lösung geht. Das unlösliche salzsaure Salz des Nitrobenzylphenylamins besitzt die Formel $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . N\langle{}^{H}_{C_6H_5}$, HCl und stellt in reinem Zustande weifse glänzende Blättchen dar,

welche in heifsem absolutem Alkohol und heifser Salzsäure löslich sind, aber von Wasser sofort zersetzt werden unter Bildung von Salzsäure und freier Base. Wärme bewirkt dieselbe Spaltung. Das Platindoppelsalz bildet braune glänzende Blättchen, die in Wasser und Salzsäure löslich sind. Reines *Nitrobenzylphenylamin,* aus dem salzsauren Salz mit Natron abgeschieden, krystallisirt in glänzenden spiefsartigen Nadeln von goldgelber Farbe und ist in heifsem Wasser, Aether und Benzol löslich, in Wasser unlöslich. Es schmilzt bei 68° und sublimirt nicht. — *Amidobenzylphenylamin* entsteht aus dem Nitrobenzylphenylamin bei vorsichtiger Reduction mit Schwefelammonium. Zinn und Salzsäure rufen tiefer greifende Zersetzung hervor. Man digerirt die Nitrobase mit Schwefelammonium eine kurze Zeit lang in geschlossenen Röhren bei 100°. Nach der Einwirkung wird das Schwefelammonium abdestillirt und der Rückstand in concentrirter Salzsäure aufgenommen. Das so gebildete *salzsaure Amidobenzylphenylamin* hat folgende Zusammensetzung :



$$NH_2 . C_6H_4 . CH_2 . N\left\langle{H \atop C_6H_5}\right., 2\,HCl.$$

Es krystallisirt in glänzenden Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht, in Salzsäure schwer löslich sind. Das zugehörige Platinsalz ist amorph und von dunkelgelber Farbe. Auf Zusatz von Natron zum salzsauren Salz fällt die freie Base in seideglänzenden Schuppen nieder, welche sich an der Luft roth färben. Wasser, Alkohol, Aether und Benzol lösen sie leicht. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 88°. Durch Wasserdämpfe wird die Base nicht verflüchtigt.

J. Stenhouse (1) hat Seine (2) Untersuchung über Amidoderivate des Trinitroorcins, über *Triamidoorcin* und *Amidodiimidoorcin* ausführlich mitgetheilt.

Borodin (3) hat das Studium des *Hydrobenzamids* $(C_6H_5 . CH)_3N_2$ fortgesetzt (4). Er findet die Umwandlung des-

(1) Ann. Chem. Pharm. **167**, 166; Lond. R. Soc. Proc. **21**, 122; Chem. News **27**, 49. — (2) Jahresber. f. 1871, 716. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1253 (Corresp.). — (4) Siehe Jahresber. f. 1858, 358.

selben in das isomere Amarin analog der von Hofmann und Martius (1) nachgewiesenen Umwandlung der tertiären Amine in secundäre und primäre. Ein Homologes des Hydrobenzamids, das Hydramid des Cuminols, erhielt Borodin, als Er Cuminol mit wässerigem Ammoniak auf 100° erhitzte. Dasselbe bildet eine dicke zähe Flüssigkeit. Entsprechend dem Hydrobenzamid geht diese durch längeres Erhitzen auf 120 bis 130° in eine isomere krystallinische Base über. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in voluminösen Flocken, aus Benzol in kleinen Wärzchen, die unter dem Mikroskop betrachtet feine Nadeln darstellen. Der Körper hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{36}N_2$ und schmilzt bei 205°. Er löst sich nicht in Wasser, aber in 38 Theilen kochenden Alkohols und sehr leicht in Benzol und Kohlenwasserstoffen, sowie auch in mit Schwefelsäure angesäuertem Alkohol. Er bildet Salze mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure.

Golubeff (2) stellte durch Reduction des Nitrobenzils mit Zink oder Zinn und Essigsäure oder Salzsäure das *Amidobenzil* dar. Es krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 94° und löst sich in 300 Theilen siedenden Wassers, sehr leicht in Alkohol. Von den Salzen krystallisirt das in Wasser und Alkohol schwer lösliche schwefelsaure und oxalsaure Salz in Nadeln, das am leichtesten lösliche salzsaure in silberglänzenden rhombischen Blättchen. Das Platindoppelsalz ist unbeständig.

G. Papasogli (3) veröffentlicht eine Untersuchung über die Einwirkung von Naphtalindisulfit auf Aldehyde. *Naphtylamindisulfit*, erhalten durch Einleiten von schwefliger Säure in in Wasser suspendirtem Naphtylamin, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche an der Luft alle schweflige Säure verlieren. Versetzt man eine warme Lösung desselben mit Benzaldehyd, so scheidet sich beim Erkalten eine krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_9N$, SO_3H_2, C_7H_6O

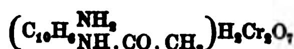
(1) Jahresber. f. 1871, 706; f. 1872, 628. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1252 (Corresp.) — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1202; Gazz. chim. ital. 1873, 394.

aus, die löslich in Alkohol, aber unlöslich in Aether und Wasser ist. Bei mittlerer Temperatur bleibt sie unveränderlich, beim Erwärmen aber verliert sie alle schweflige Säure und verwandelt sich in die Verbindung $N\begin{cases}(C_7H_6)\\C_{10}H_7\end{cases}$, welche in Aether und Alkohol löslich ist. Sie besitzt keine basischen Eigenschaften. — Dem Naphtylamin gegenüber verhalten sich andere aromatische Aldehyde ähnlich.

C. Liebermann und A. Dittler (1) ist es geglückt, aus dem *Nitroacetnaphtalid* $C_{10}H_6(NO_2)N^{H}_{COCH_3}$ durch einstündiges Kochen mit alkoholischem Kali die Acetylgruppe zu entfernen, ohne auch die Amidgruppe durch Hydroxyl zu ersetzen und sogleich, wie Andreoni und Biedermann (2), zum Mononitronaphtol zu gelangen, in welches unter Ammoniakentwicklung nur ein Theil der Substanz übergeht. Zusatz von Wasser zur alkoholischen alkalischen Lösung läfst das gebildete Nitronaphtol gelöst und fällt das *Nitronaphtylamin* $C_{10}H_6{}^{NH_2}_{NO_2}$, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol in langen orangegelben, oft gruppenweise gestellten Nadeln erhalten wird. Es schmilzt bei 191°, ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich, färbt Wolle intensiv pikringelb und bildet keine Salze mehr. Es ist isomer mit dem von Beilstein und Kuhlberg (3) aus Dinitronaphtalin vom Schmelzpunkt 212° dargestellten Nitronaphtylamin vom Schmelzpunkt 118 bis 119°. Beim Behandeln der concentrirten alkoholischen Lösung mit salpetriger Säure gelangt man nicht zu einem auf glattem Wege Nitronaphtalin liefernden Diazoderivat; es scheidet sich eine rothviolette Verbindung aus, die der Analyse nach das *nitrirte Amidodinaphtylimid* $C_{20}H_{23}(NO_2)_2N_3$ zu sein scheint. Nach Einleiten von salpetriger Säure in mit wässeriger Salpetersäure angeschlämmtes Nitronaphtylamin, Kochen des Filtrats mit viel

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 947. — (2) Dieser Bericht S. 441. — (3) Jahresber. f. 1871, 486.

Alkohol, wobei sich Stickstoff entwickelt, und Verdunsten scheidet sich *α-Nitronaphtalin* in öligen, bald erstarrenden Tropfen ab. — *Nitroacetnaphtalid* läfst sich mit Zinn und Salzsäure leicht reduciren. Die Zinnchlorürdoppelverbindung wurde unter kochendem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, wonach das Filtrat beim Erkalten lange weifse Nadeln ausschied von *salzs. Amidoacetnaphtalid* $C_{10}H_6{NH(CO.CH_3) \atop NH_2.HCl}$. In stark sauren Lösungen sind die Salze dieser Base unlöslich. Mit saurem chromsaurem Kali giebt sie in concentrirteren, mit Pikrinsäure schon in viel verdünnteren Lösungen einen gelben Niederschlag. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser bildet das *pikrins. Amidoacetnaphtalid* $C_{10}H_6{NH.CO.CH_3 \atop NH_2[C_6H_2(NO_2)_3OH]}$ hübsche gelbe schwerlösliche Nadeln, das *chroms.* orangefarbene Nadeln, welche bei 100° der Formel



$$\left(C_{10}H_6{NH_2 \atop NH.CO.CH_3}\right)H_2Cr_2O_7$$

entsprechen. Aus dem salzs. Salz wird durch Kochen mit verdünntem Alkali nicht allein die Base frei, sondern auch die Acetylgruppe leicht abgespalten, was auch schon beim Eindampfen der salzs. Lösung theilweise geschieht, und die zweisäurige Base *Diamidonaphtalin*, *Naphtylendiamin* $C_{10}H_6(NH_2)_2$ gebildet, deren salzs., salpeters. oder schwefels. Salz man in weifsen silberglänzenden Krystallschuppen beim Zusatz dieser Säuren erhält und welche in ihren Eigenschaften sehr dem von Perkin (1) aus Azodinaphtyldiamin mit nascirendem Wasserstoff, aber nicht dem von Hollemann (2) aus Dinitronaphtalin dargestellten Diamidonaphtalin gleicht. Mit den von Aguiar (3) aus α- und β-Dinitronaphtalin erhaltenen Naphtyldiaminen war die Vergleichung bisher nicht möglich. Am auffallendsten ist die Oxydationsfähigkeit (4) der Salze des Naphtylendiamins, die es auch sofort von der acetylirten Verbindung unterscheiden läfst.

(1) Jahresber. f. 1865, 433. — (2) Jahresber. f. 1865, 435. — (3) Jahresber. f. 1870, 771. — (4) Siehe diesen Bericht S. 386.

Nach D. Tommasi (1) entsteht *Naphtylacetamin* ($C_{10}H_7$. NH. C_2H_3O) aus Naphtylamin sowohl mittelst Acetylchlorür, als Essigsäureanhydrid, als Eisessig. Am vortheilhaftesten wendet man letzteres an und operirt am Rückflufskühler mit 1 Theil Naphtylamin und 4 Theilen Eisessig. Das *Naphtylacetamin* besteht aus weifsen seideartigen Nadeln vom Schmelzpunkte 152°. Es sublimirt bei 160°. In Alkohol und Säuren ist es leicht, in Wasser sehr wenig löslich. — In analoger Weise wie das Naphtylacetamin entsteht durch Einwirkung von Chloracetylchlorür auf Naphtylamin das *Naphtylchloracetamin* ($C_{10}H_7$.NH. C_2H_2ClO). Es bildet seideartige farblose Nadeln, schmilzt und sublimirt bei 161°, ist unlöslich in Wasser und löslich in kochendem Alkohol sowie in Säuren.

G. Andreoni und R. Biedermann (2) haben das *Mononitroacetnaphtylamin* $C_{10}H_6(NO_2)$.NH(C_2H_3O) erhalten, indem Sie Acetonaphtylamin in Eisessig lösten und in die braunviolette Flüssigkeit langsam und ohne Erwärmen rauchende Salpetersäure tropfen liefsen, bis die Lösung gelbroth geworden war. Nach einiger Zeit scheidet sich das Nitroacetnaphtylamin in hellgelben Nadeln aus; aus der Mutterlauge erhält man eine weitere Menge durch Fällen mit Wasser. Es wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig und aus Alkohol gereinigt. Es ist sehr leicht löslich in Eisessig, etwas weniger leicht in Alkohol und Aether. Heifses Wasser löst es wenig, kaltes fast nicht. Schmelzpunkt 171°. Beim Kochen mit concentrirter Natronlauge liefert es Nitronaphtol (3).

Ch. Froté und D. Tommasi (4) haben *Benzylnaphtylamin* [$C_{10}H_7$.NH.(C_6H_5.CH_2)] aus Naphtylamin mit Benzylchlorid erhalten. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, concentrirte Salzsäure greift es nicht an. Es schmilzt bei 66 bis 67° (sein Isomeres, das Toluylnaphtylamin, schmilzt bei 79°).

(1) Bull. soc. chim. [2] **20**, 19; Compt. rend. **76**, 1267. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 342. — (3) Dieser Bericht S. 441. — (4) Bull. soc. chim. [2] **20**, 67; Compt. rend. **77**, 57.

Nach T. L. Phipson (1) erhält man durch Reduction mit Zinn und Salzsäure von Mononitroanthracen (welches durch Einwirkung gewöhnlicher Salpetersäure auf Anthracen gewonnen wird), das *Anthracenamin*. Dasselbe stellt ein gelbliches Pulver dar und giebt krystallisirbare Salze mit Schwefelsäure und Salzsäure. In Wasser ist es schwer, in Alkohol leicht löslich. Seine sauren Salze färben sich mit saurem Kaliumchromat schön grün und gaben zuletzt einen grünen, in Alkohol löslichen Niederschlag. Diese Farbenreaction wird weder durch Bleihyperoxyd, noch durch Chlorkalk hervorgerufen.

J. Strakosch (2) erhielt *Nitroamidostilben* $C_6H_4(NO_2)CH=CH.C_6H_4(NH_2)$ und *Diamidostilben* $C_6H_4(NH_2)CH=CH.C_6H_4(NH_2)$ durch die Reduction von Dinitrostilben (3) mit Schwefelammonium. Zur-Darstellung des Nitroamidostilbens erhitzt man Dinitrostilben kurze Zeit in einem offenen Gefäſse, bis die Flüssigkeit eine dunkelrothe Farbe angenommen hat, destillirt darauf den Alkohol ab, zieht den Destillationsrückstand mit starker Salzsäure aus und versetzt die vom Schwefel und unverändertem Dinitrostilben abfiltrirte Flüssigkeit mit Natronlauge. Der entstehende Niederschlag wird zur Entfernung von Diamidostilben mit verdünnter Salzsäure gewaschen und aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Das Nitroamidostilben krystallisirt aus heiſsem Nitrobenzol in purpurrothen Blättchen, welche sich nur in Nitrobenzol leicht, sehr schwer dagegen in Alkohol, Aether und Benzol, gar nicht in Wasser lösen. Es schmilzt bei 229 bis 230° und sublimirt bei stärkerem Erhitzen in rothen Blättchen. In heiſser Salzsäure löst sich das Nitroamidostilben auf und beim Erkalten krystallisirt das *salzs. Salz* $C_{14}H_{12}N_2O_2, HCl$ in seideglänzenden gelblichen Nadeln aus. Dasselbe zersetzt sich schon beim Erwärmen oder in Berührung mit Wasser in die freie Base und Salzsäure. Aus mit Salzsäure versetztem Alkohol krystallisirt es unverändert. Ein Platinchloriddoppelsalz

(1) Chem. News **27**, 97; Compt. rend. **76**, 574; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 267 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 329. — (3) Dieser Bericht S. 376.

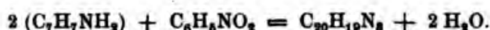
konnte nicht erhalten werden. — Durch halbstündiges Erhitzen von Dinitrostilben mit alkoholischem Schwefelammonium im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, Abdestilliren des Alkohols, Ausziehen des Rückstandes mit Salzsäure, Fällen mit Alkali und Umkrystallisiren des Niederschlages aus verdünntem Alkohol erhält man das *Diamidostilben* in glänzenden Blättchen, welche sich an der Luft leicht bräunen. Das Diamidostilben löst sich schwer in Benzol, Aether und Wasser, leicht in Alkohol. Es schmilzt bei 170° unter starker Bräunung und sublimirt bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung in weifsen Blättchen. Das *salzs. Salz* $C_{14}H_{10}(NH_2)_2$, 2 HCl krystallisirt in grofsen weifsen Blättchen, welche sich leicht in Wasser und heifser Salzsäure, schwer dagegen in Alkohol lösen. Das *schwefels. Salz* bildet nadelförmige Krystalle, die in Wasser und verdünnter Schwefelsäure leicht löslich sind. Das *salpeters. Salz* scheidet sich in körnigen Krystallen aus, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Das dunkelroth gefärbte *Platindoppelsalz* löst sich nicht in Wasser, leichter in heifsem Alkohol; es konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

C. Liebermann (1) hat Seine Untersuchung über das Verhalten des *Rosanilins* gegen Wasser (2) fortgesetzt. Er hat das stickstofffreie Endproduct der Reaction, welches Er früher nicht hatte isoliren können, im reinen Zustande dargestellt. Dasselbe bildet sich beim Arbeiten im kupfernen Digestor bei und über 270° in etwas gröfserer Menge. Von gleichzeitig entstehendem Phenol wird die Substanz durch langes Kochen im Wasserdampf und von kohligen Nebenproducten durch Auskochen mit Wasser getrennt. Von den ihr jetzt noch anhaftenden stickstoffhaltigen Verbindungen wird sie durch längeres Erwärmen mit roher Salzsäure befreit, welche nur die stickstoffhaltigen Körper löst. Dabei ist aber zu bemerken, dafs die Trennung auf diese Weise nur dann gelingt, wenn ein an stickstofffreier Substanz reiches Gemisch vorliegt. Die reine Sub-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 951. — (2) Jahresber. f. 1872, 666.

stanz krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen, lanzettartigen Blättchen, welche bei 200° schmelzen. Aus Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, krystallisirt sie in Blättchen, verdünnte Alkalien lösen sie ohne Färbung auf und Natriumamalgam in Wasser löst sie mit unbeständiger rother Färbung. Die Analysen führen zu der Formel $C_{20}H_{15}O_3$, H_2O, aber obgleich dieselbe nahezu diejenige der Rosolsäure ist, hat doch diese neue Verbindung mit der Rosolsäure nichts gemein. Sie wird durch Jodwasserstoff oder Salzsäure bei 160° resp. 200° in Phenol und Kresol gespalten. (Rosanilin zerfällt unter gleichen Bedingungen in Anilin und Toluidin.) Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160° entsteht aus ihr eine aus Alkohol in weifsen, bei 156° schmelzenden Nadeln krystallisirende Acetylverbindung; mit Phosphorpentachlorid bei Gegenwart von Phosphortrichlorid auf 170° erhitzt wird sie in eine Verbindung der Formel $C_{20}H_{15}Cl_3O_2$ übergeführt. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen, welche bei 137° schmelzen.

Nach einer Mittheilung von A. Brüning (1) wird *Fuchsin* in der Fabrik vom Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. statt mittelst Arsensäure durch einen Procefs bereitet, der im Wesentlichen auf der Einwirkung von Nitrobenzol (Toluol) auf Anilin beruht und gestattet, Arsensäure gänzlich zu vermeiden. Das auf diese Weise dargestellte Fuchsin erweist sich in jeder Beziehung dem mit Arsensäure bereiteten gegenüber als concurrenzfähig. Die Bildung des Rosanilins aus Toluidin und Nitrobenzol (2) kann nach folgender Gleichung gedacht werden :



$$2\,(C_7H_7NH_2) + C_6H_5NO_2 = C_{20}H_{19}N_3 + 2\,H_2O.$$

Bezüglich der Priorität dieses neuen Verfahrens macht Coupier (3) darauf aufmerksam, dafs Er schon im Jahre 1866 ein Verfahren patentirt habe, das die Vortheile der Brüning'schen Methode besitze und auch vorzugsweise auf der Einwirkung

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 25. — (2) Dingl. pol. J. **206**, 313. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 423; Dingl. pol. J. **208**, 399.

der nitrirten auf die amidirten Kohlenwasserstoffe beruhe. In einer Entgegnung (1) bemerkt sodann A. Brüning, daſs allerdings die Allgemeinheit des Verfahrens von Coupier herrühre, daſs aber das Specielle der Methode von Brüning in wesentlichen Punkten von derjenigen Coupier's abweiche.

A. W. Hofmann (2) hat einen schön violetten Farbstoff analysirt, den F. Hobrecker in Crefeld durch Einwirkung einer Mischung von Benzylchlorid und Methyljodid auf Rosanilin in methylalkoholischer Lösung darstellte. Derselbe zeichnet sich durch seine Krystallisationsfähigkeit aus und den Reichthum seiner Tinte. Nach mitgetheilter Analyse besitzt derselbe die Formel : $C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3N_3 . CH_3J$.

H. Appenzeller (3) theilt die Analyse eines *Methylanilingrüns* mit, welches von der Fabrik der Herren Bindschedler und Busch in Basel in durch prachtvolle Nuance, Reinheit und vollendete Krystallisation ausgezeichneter Form in den Handel gebracht wird. Es besitzt folgende Formel :

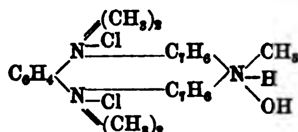


$$C_{25}H_{33}N_3OCl_4Zn = C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3, (CH_3Cl)_2N_3, H_2O + ZnCl_2$$

und läſst sich demzufolge betrachten als das Doppelsalz von Chlorzink mit einem Grün, welches von dem Jodgrün von Hofmann und Girard (4) [$C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3$, $2(CH_3J)$, H_2O] nur durch die Ersetzung von Jod durch Chlor sich unterscheidet. Das Chlor kann ohne Aenderung der grünen Nuance durch den Salpetersäurerest NO_3 mittelst salpetersaurem Silber ausgetauscht werden. Durch Säuren wird die grüne Lösung der Substanz gelbbraun, aber selbst durch Salpetersäure bei der Temperatur des Wasserbades nicht tiefer verändert, denn durch groſsen Wasserzusatz wird die ursprüngliche Lösung jedesmal wieder regenerirt. Das eine Molekül Wasser der Verbindung, welches erst durch langes Stehen im Vacuum fortgetrieben wird, muſs als Con-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1072; Dingl. pol. J. **210**, 315. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 263 : Dingl. pol. J. **208**, 150. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 965 (Corresp.); Dingl. pol. J. **209**, 466. — (4) Jahresber. f. 1869, 694.

stitutionswasser aufgefafst werden und es ergiebt sich daher für die fraglichen Körper folgende Constitutionsformel



T. L. Phipson (1) belegt mit dem Namen *Phenolcyanin* einen blauen Körper, welcher sich aus Phenol bildet, wenn dieses in Alkohol gelöst, mit Ammoniak versetzt und einige Wochen lang in einem lose verschlossenen Gefäfse hingestellt wird. Sobald die Flüssigkeit grünlich geworden ist, fügt man ein doppeltes Volum Wasser und 1/4 Volum Ammoniakflüssigkeit hinzu. Nach einigen Wochen ist die Masse blau. Diese wird durch Kochsalz gefällt und der Niederschlag durch Aufnehmen in Alkohol, Filtriren und Verdunsten gereinigt. Das *Phenolcyanin* bildet eine dunkelblaue Masse mit kupferfarbigen Reflexen, dem Indigo ähnlich. Es verflüchtigt sich leicht mit purpurnen Dämpfen, löst sich mit blauer Farbe in Alkohol, mit Purpurfarbe in Aether und Benzol. Concentrirte Schwefelsäure löst es leicht mit bläulicher Farbe. Säuren röthen ihre mit Ammoniakflüssigkeit versetzte alkoholische Lösung. Salpetersäure zersetzt die Substanz unter Bildung eines Nitrokörpers. Zink entfärbt die saure Lösung, aber die Farbe erscheint wieder an der Luft nach Zusatz von Ammoniak. Die Zusammensetzung des Körpers entspricht wahrscheinlich den Formeln :


$C_6H_5.NO + 2H_2O$ oder $C_6H_7NO_2 + H_2O$.

(1) Chem. News **27**, 299; Compt. rend. **76**, 1417; Deutsch ch. Ges. Ber. 1873, 828 (Corresp.).

Azoverbindungen.

P. Alexejew (1) meint, dafs an der Bildung des *Azobenzols* bei den Versuchen von Rasenack (2) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch von Nitrobenzol und Anilin wohl nur das Nitrobenzol theilnehme. Derselbe erhielt bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf Nitrostyrol neben einem mehligen Niederschlag eine hellrothe Flüssigkeit, die aller Wahrscheinlichkeit nach *Azostyrol* enthielt.

H. Petriew (3) hat die *Oxydationsproducte des Azobenzols* untersucht. Wird Azobenzol in essigs. Lösung mit Chromsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 150 bis 250° oxydirt, so erhält man *Azoxybenzol.* Wird Azobenzol wiederholt mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1·54 gekocht bis die Lösung farblos bleibt, so krystallisiren beim Erkalten lange Nadeln von G. Schmidt's (4) *Trinitroazoxybenzol* aus. Aus der Mutterlauge scheidet Wasser eine klebrige Masse ab, welche aus alkoholischer Lösung in langen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 85° und von der Zusammensetzung des Dinitrobenzols anschiefst. Zur Darstellung der intermediären Oxydationsproducte wurde *Trinitroazoxybenzol* in concentrirter Salpetersäure gelöst, mit Chromsäure in zugeschmolzenen Röhren ungefähr 12 Stunden bei 180 bis 200° oxydirt, das Product mit Wasser ausgefällt, mit Aether und Alkohol gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Salpetersäure, Benzol oder Chloroform undeutliche Körner oder feine Nadeln von *Dioxytrinitroazobenzol* (Oxytrinitroazoxybenzol) $C_{12}H_7(NO_2)_3N_2O_2$ erhalten. Wird dieses unter den angeführten Bedingungen weiter oxydirt, so bildet sich *Trioxytrinitroazobenzol* $C_{12}H_7(NO_2)_3N_2O_3$, welches sich aus Chloroform oder Aether, in denen es leicht löslich ist, als Oel abscheidet, welches allmählich zu einer gelben Krystallmasse vom Schmelzpunkt 52° erstarrt; beim Schmelzen auf einem Uhrglas explodiren die Krystalle.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1209 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1872, 668. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 557 (Corresp.). — (4) Jahresber. f. 1869, 674.

Nach Tschirvinsky (1) krystallisirt *Monoxyazobenzol* (Phenoldiazobenzol) in ziegelrothen rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 150°. Es ist in siedendem schwachem Weingeist und Toluol löslich, etwas in siedendem Wasser. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen gallertartigen Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird. Salpetersäure wandelt es in Pikrinsäure um. *Benzoxyazobenzol* $C_{12}H_9N_2O(C_7H_5O)$ vom Schmelzpunkt 136° ist leicht löslich in Toluol, schwieriger in Aether, am wenigsten in Weingeist, krystallisirt in Tafeln, Warzen oder Tetraëdern. *Monosulfooxyazobenzolsäure* $C_{12}H_9N_2O(HSO_3)$, durch Erwärmen von 1 Theil Oxyazobenzol mit 3 bis 4 Theilen rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhalten und durch das Baryumsalz gereinigt, stellt in Wasser leicht lösliche wohlausgebildete Octaëdercombinationen dar. Das schwerlösliche *Baryumsalz* $C_{12}H_9N_2O(baSO)_3 + H_2O$ krystallisirt in goldgelben Blättchen. Das leichtlösliche *Kupfersalz* und das *Magnesiumsalz* enthalten $3\,H_2O$, das *Kaliumsalz* ist wasserfrei.

A. Werigo (2) fand, dafs die Additionsfähigkeit des *Azobenzids* gegenüber verschiedenen Elementen und Elementgruppen besteht und sich nicht auf 2 Atome beschränkt, sondern beim Brom bis zu 6 Atomen reicht. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Monobromnitrobenzol entstand kein Dibromazobenzol, sondern *Dibromazoxybenzid* $C_{12}H_8Br_2N_2O$ vom Schmelzpunkt 175°.

H. Petriew (3) hat die *Azoderivate aus flüssigem und aus festem Nitrotoluol* untersucht. Die aus ersterem sind mit *α*-, die aus letzterem durch *β*- bezeichnet. Reines *β-Azotoluol* ist blofs durch Oxydation aus der entsprechenden reinen Hydroverbindung erhalten; es schmilzt bei 144 bis 145°, sublimirt unzersetzt, löst sich schwieriger in Alkohol als *α*-Azotoluol. *β-Mononitroazotoluol* vom Schmelzpunkt 76° und *β-Dinitroazo-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 560 (Corresp.). — (2) Ann. Chem. Pharm. **165**, 189 bis 216; vgl. Jahresber. f. 1864, 527. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 556 (Corresp.) aus Verhandl. der Naturforscherges. zu Odessa 1873.

toluol vom Schmelzpunkt 1100° (?) werden beim Erwärmen von β-Azotoluol mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1·4 erhalten. Beim Erkalten einer alkoholischen Lösung scheiden sich gelbe Nadeln des Dinitrokörpers aus; aus der Mutterlauge wird der Mononitrokörper in weifsen Nadeln erhalten. Stärkere Salpetersäure vom spec. Gewicht 1·54 führt β-Azotoluol in dasselbe Trinitroazoxytoluol vom Schmelzpunkt 201° über, welches Petriew (1) auch aus α-Azotoluol erhalten hat. Das *β-Monobromazotoluol* wird durch directe Einwirkung von Brom erhalten und stellt concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 136° dar, welche in Alkohol und Aether schwerlöslich, leichtlöslich in Chloroform und Benzol sind und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. — *β-Mononitroazoxytoluol* vom Schmelzpunkt 84° und *β-Dinitroazoxytoluol* vom Schmelzpunkt 145° werden durch Erwärmen von β-Azoxytoluol vom Schmelzpunkt 59° mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1·4 erhalten. Beide krystallisiren in gelben Nadeln und können durch Alkohol, in welchem die Dinitroverbindung unlöslich ist, getrennt werden. Stärkere Salpetersäure giebt das oben erwähnte Trinitroazoxytoluol vom Schmelzpunkt 201°. Aufser Monobromazoxytoluol (2) erhielt Petriew durch Auflösen von β-Azoxytoluol in nicht gekühltem Brom das *β-Dibromazoxytoluol* vom Schmelzpunkt 138° als in Alkohol schwierig lösliche Nadeln. — *α-Hydroazotoluol* vom Schmelzpunkt 165° ist in trockenem Zustande bei Luftabschlufs beständig, wird aber von Alkohol oder Wasser in Azo- und Azoxytoluol übergeführt. Salpetrige Säure wandelt es vollständig in Azoxytoluol um. Durch Einleiten von trockenem Unterchlorigsäuregas in eine ätherische Lösung von α-Hydrazotoluol erhält man ein weifses Pulver, dessen wässerige Lösung mit Silber- und Kupfernitrat unlösliche Niederschläge giebt, aus welchen Alkalien einen in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirenden, in Wasser schwer-, in Alkohol und Aether leichtlöslichen Körper abschei-

(1) Jahresber. f. 1870, 780. — (2) Melms, Jahresber. f. 1870, 782.

den, der nach der Analyse des Salzes $C_{14}H_{16}N_2$, 2 HCl ein isomeres *Tolidin* zu sein scheint. Außerdem bilden sich Azoxytoluol und ein Additionsproduct nach der Gleichung

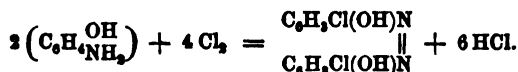


$$3\,C_{14}H_{16}N_2 + 2\,Cl_2O = C_{14}H_{16}N_2,\ 2\,HCl + C_{14}H_{16}N_2,\ Cl_2O + C_{14}H_{14}N_2O.$$

B a r s i l o w s k y (1) übergoſs *Paratoluidin* mit einer zur Lösung desselben unzureichenden Menge verdünnter Salzsäure und behandelte dann mit Kaliummanganatlösung. Der ätherische Auszug der erhaltenen festen Masse hinterlieſs eine schwarze Masse, aus der mittels Petroleumäther röthliche Nadeln erhalten wurden vom Schmelzpunkt des *Azotoluols* von P e t r i e w (2) 144°. Der zweite und dritte Aetherauszug des Rohproducts gab rothe, bei 244 bis 245° schmelzende Krystalle von der Zusammensetzung C_7H_7N, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Petroleumäther von der vorigen Verbindung unterschieden. Sie wurden durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali nicht verändert. Die alkoholische Lösung derselben verliert durch Aetzkali und Zinkstaub ihre Farbe, welche aber an der Luft alsbald wieder hervortritt. Concentrirte Schwefelsäure bildet eine intensiv blaue Lösung. Mit HCl findet Verbindung statt.

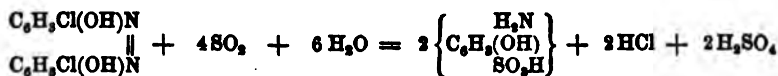
R. S c h m i t t und P. G. B e n n e w i t z (3) ist es nur bei der Behandlung von salzs. Orthoamidophenollösung mit Chlorkalklösung gelungen *Orthodichlorazophenol* darzustellen. Am besten wurden 3 g salzs. Amidophenol in 150 g Wasser gelöst und aus einer Bürette eine ziemlich concentrirte Chlorkalklösung unter Umschütteln der Flüssigkeit zugetröpfelt. Es tritt zunächst ein Punkt ein, wo das in weiſsen krystallinischen Flocken abgeschiedene Dichlorazophenol sich nicht wieder auflöst, sondern sich beim weiteren Eintröpfeln vermehrt, indem sich die Flüssigkeit mehr und mehr entfärbt, bis dann plötzlich die Farbe vom schwach Violetten in's Gelbe überspringt im Moment der Vollendung der Einwirkung :

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1209 (Corresp.). — (2) Dieser Bericht S. 724. — (3) J. pr. Chem. [2] 8, 1.



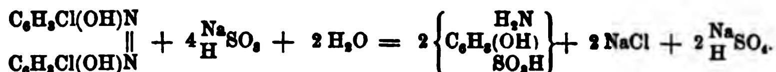
$$2\left(C_6H_4{OH \atop NH_2}\right) + 4\,Cl_2 = {C_6H_3Cl(OH)N \atop {\| \atop C_6H_3Cl(OH)N}} + 6\,HCl.$$

Jeder weitere Zusatz von Chlorkalklösung ist zu vermeiden. Das Dichlorazophenol läfst sich leicht abfiltriren und durch Auswaschen mit wenig Wasser von dem Chlorcalcium befreien, wonach es über Schwefelsäure ausgetrocknet wird, wegen seiner Flüchtigkeit nicht ohne Verlust. Auch durch Destillation mit Wasserdämpfen läfst sich die Verbindung reinigen, wird aber dabei durch Kochen mit Wasser theilweise zersetzt. Directes Einleiten von Chlor in die salzs. Amidophenollösung ist zur Herbeiführung der Reaction nicht zu empfehlen, da man das Chlor hierbei nie quantitativ zur Wirkung gelangen lassen kann. Brom wirkt in gleicher Weise wie Chlor. Das Orthodichlorazophenol ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heifsem, ferner in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig, aus welch letzterem es in schönen, oft einige Millimeter langen, büschelförmig gruppirten gelben Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 86° und zersetzt sich wenige Grade höher unter schwacher Verpuffung. Bezeichnend ist der an Chinon erinnernde Geruch, gleich welchem es die Hände sowie organische Stoffe überhaupt intensiv braun färbt. Das Orthodichlorazophenol wird leicht zersetzt, auch durch Kalilauge und concentrirte Schwefelsäure, unter Auftreten von braunen humusartigen unerquicklichen Substanzen. Bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure verschwindet die anfangs tief violette Färbung bald unter Rückbildung von salzs. Orthoamidophenol, aus welchem auch Dichlorazophenol wieder darzustellen gelang. Bei dieser Reaction fällt die Leichtigkeit auf, womit sich die Substitution des Cl durch H im Benzolkern vollzieht. Bei der Einwirkung von schwefliger Säure oder von saurem schwefligs. Natrium wird das Orthodichlorazobenzol in *Orthoamidophenolsulfosäure* umgewandelt nach der Gleichung:



$${C_6H_3Cl(OH)N \atop {\| \atop C_6H_3Cl(OH)N}} + 4\,SO_2 + 6\,H_2O = 2\left\{C_6H_3{H_2N \atop {(OH) \atop SO_3H}}\right\} + 2\,HCl + 2\,H_2SO_4$$

oder

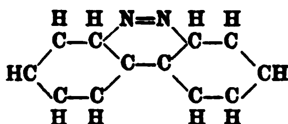


$$\begin{matrix} C_6H_3Cl(OH)N \\ \| \\ C_6H_3Cl(OH)N \end{matrix} + 4\,{}^{Na}_{H}SO_3 + 2\,H_2O = 2\left\{\begin{matrix} H_2N \\ C_6H_3(OH) \\ SO_3H \end{matrix}\right\} + 2\,NaCl + 2\,{}^{Na}_{H}SO_4.$$

Diese Säure scheidet sich in weifsen büschelförmig vereinten Nadeln ab, welche mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen werden können. Auch läfst sich ihre aufserordentliche Löslichkeit in Ammoniak und Fällbarkeit durch Salzsäure zur Reinigung benutzen. — Bis jetzt gelang es nicht, den violetten Farbstoff, der sowohl bei der Oxydation des Orthoamidophenols als auch bei der Amidirung des Dichlorazophenols immer auftritt, in feste Form überzuführen. — Die Versuche, das *Metaamidophenol* in die Azoverbindung umzuwandeln, sind vollkommen mifsglückt, weil Metaverbindungen entweder keine oder nur höchst unbeständige Azoverbindungen bilden.

A. Claus (1) vervollständigt Seine früheren Mittheilungen der Versuche von Rasenack (2) über Bildung von *Azophenylen* dahin, dafs auch bei der Destillation des *metaazobenzoës.* Kalks das gleiche Azophenylen wie aus para- und orthoazobenzoësaurem Kalk erhalten wird. Die *Metaazobenzoësäure* theilt die unhandlichen Eigenschaften ihrer beiden Isomeren; ihr Kalksalz unterscheidet sich jedoch von denjenigen der letzteren durch seine Leichtlöslichkeit in Salmiak, so dafs aus einer Lösung von metaazobenzoësaurem Ammoniak mittels Chlorcalcium kaum eine Fällung erfolgt. Nach Versuchen von Ruckert ist die verschiedene Färbung der *Ortho-* und *Paraazobenzoësäure,* die bis jetzt als das hauptsächlichste Unterscheidungsmerkmal beider gelten mufste, nur durch Verunreinigungen bedingt. Die Darstellung von *Mono-* und *Dichlorazobenzoësäuren* hat Lotz in Angriff genommen, sowie die Untersuchung von *Azobenzolsulfonsäuren.* Auch die *Azozimmtsäuren* hat Claus in den Kreis der Untersuchungen gezogen und giebt jetzt für das *Azophenylen,* mit dessen eingehenderem Studium Ruckert beschäftigt ist, die Structurformel :

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 723. — (2) Jahresber. f. 1872, 675.



V. Meyer und W. Michler (1) haben durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Dinitrobenzoësäure eine als *Diazoxybenzoësäure* $C_6H_3\left\{\begin{matrix}COOH\\ N\\ N\end{matrix}\right.\!\!>O$ bezeichnete Säure erhalten. Trägt man in eine Auflösung von Dinitrobenzoësäure nach und nach 8 Atomgewichte von 5procentigem Natriumamalgam ein, gießt vom Quecksilber und filtrirt von etwas braunem Harz ab, so erhält man eine klare, aber vollkommen schwarze und in größerer Verdünnung durchsichtig braune Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure die gebildete Säure in sich absetzenden schwarzen Flocken abscheidet, während die wässerige Lösung farblos wird. Weder die Säure noch die alkalische Lösung verlieren durch Kochen mit Thierkohle im mindesten von ihrer dunklen Färbung, welche der reinen Substanz eigenthümlich ist, die ein sammetschwarzes glänzendes völlig amorphes Pulver darstellt, das in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig unlöslich ist und sich beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung zersetzt. In Kali, Natron und Ammoniak löst sich die Säure leicht und vollständig mit tiefbrauner Farbe und wird durch Salzsäure wieder unverändert abgeschieden. Das *Ammoniaksalz* trocknet beim Eindampfen zu einem durchsichtigen braunen Firniß ein. Die *Salze* des Calciums, Baryums, Magnesiums, Zinks, Quecksilbers, Bleis und Silbers sind wie die Säure glänzend schwarze, in kaltem und heißem Wasser unlösliche Pulver. Das *Silbersalz* explodirt beim Erhitzen, das Zink- und Baryumsalz weniger heftig. Das bei 70°, aber nicht das bei höherer Temperatur getrocknete *Baryumsalz* ist so elektrisch, daß die Theilchen desselben in der Schale stundenlang umherspringen. Die Säure scheine einen Repräsentanten der Humus- und Ulminsubstanzen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 746.

darzustellen, sind ja auch schon Emmerling und Jacobsen (1) geneigt, die von Ihnen untersuchten Ulminsubstanzen zum Theil für Azoverbindungen zu halten, und haben A. W. Hofmann und A. Geyger (2) durch Einwirkung von Natrium auf Chlornitrobenzole humusähnliche Substanzen erhalten.

Nitrile.

L. Bisschopinck (3) hat die *gechlorten Acetonitrile* dargestellt durch Destillation gleicher Moleküle des Amids und von wasserfreier Phosphorsäure auf dem Sandbad. Einige Stückchen von calcinirtem kohlens. Kali befreien von Salzsäure und zweimalige Destillation von beigemengtem Amid. Die drei gechlorten Acetonitrile sind farblose Flüssigkeiten von stechendem Geruch und reizen die Augen heftig zu Thränen. Sie sind unlöslich in Wasser, in freien und kohlens. Alkalien, löslich in Alkohol und Aether. Sie theilen die gewöhnlichen Eigenschaften der Nitrile: verbinden sich mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure zu festen krystallinischen Producten; welche in wasserfreiem Aether unlöslich sind und durch Wasser unverzüglich wieder gespalten werden. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren setzen sie sich in Ammoniak und die entsprechende Säure um. Das *Monochloracetonitril* $CH_2Cl\text{-}CN$ (4) zeigte den Siedepunkt 123 bis 124° unter 756 mm Druck, die Dichte 1·204 bei 11·2°, die Dampfdichte 2·62 (ber. 2·60); das *Dichloracetonitril* $CHCl_2\text{-}CN$ den Siedepunkt 112 bis 113° bei 756 mm Druck, die Dichte 1·374 bei 11·4°, die Dampfdichte 3·82 (ber. 3·80); das *Trichloracetonitril* $CCl_3\text{-}CN$ (5) den Siedepunkt 83 bis 84° bei 759 mm Druck, die Dichte 1·439 bei 12·2°, die Dampfdichte 5·03 (ber. 4·99). Das Acetonitril siedet bei 81 bis 82° und hat die Dichte 0·79. Diese Siedepunkts-

(1) Jahresber. f. 1871, 741. — (2) Jahresber. f. 1872, 671. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 731. — (4) C. Engler, Jahresber. f. 1869, 614. — (5) Dumas, Malaguti und Leblanc, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 593.

ziffern erregen Erstaunen. Die Beziehungen derselben sind von L. Henry (1) unter einem allgemeineren Gesichtspunkt aufgefafst worden.

C. Engler (2) hatte das *Monochloracetonitril* gleichfalls durch Destillation eines Gemisches gleicher Moleküle Monochloracetamid und wasserfreier Phosphorsäure dargestellt und das Destillat durch wiederholte Destillation über Phosphorsäure von mit übergegangenem Amid befreit. Durch das bei 126 bis 127° beobachtete Sieden findet eine durch Auftreten von etwas Salzsäure sich kundgebende geringe Zersetzung statt.

C. Engler (3) hat das *Anilidoacetonitril* $NC.CH_2NH(C_6H_5)$ durch 2tägiges Erhitzen der ätherischen Lösung von 1 Mol. Monochloracetonitril mit etwas mehr als 2 Mol. Anilin in zugeschmolzenen Glasröhren auf 80 bis 90° erhalten. Nach geeigneter Reinigung bildet es ein dickes gelb gefärbtes Oel, das in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist, sich dagegen leicht in Alkohol, Aether und concentrirten Säuren löst. Das *salzs.* Salz ist eine weifse krystallinische Masse und wird durch einen Ueberschufs von Wasser unter Abscheidung der freien Base zersetzt. Die Verbindungen mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure krystalliren nicht. Beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wird die Base unter theilweiser Lösung und unter Ammoniakentwicklung zersetzt und beim Erkalten scheiden sich farblose feine Nadeln, wahrscheinlich von *Phenylglycocoll*, aus. Als Zwischenproduct entsteht ein äufserst penetrant riechender Körper, der vielleicht *Anilidoacetamid* ist.

C. Wurster (4) findet für die *Knallsäure*, welche gewöhnlich als *Nitroacetonitril* $H_2(NO_2)C$-CN betrachtet wird, die Formel $H(NO_2)C$=C=NH wahrscheinlicher, weil die beiden H-atome durch Metalle wie Silber ersetzbar sind und in allen bis jetzt bekannten Nitroverbindungen der Fettreihe aber durch den Eintritt von NO_2 blos 1 H-atom acidificirt wird, dagegen

(1) Dieser Bericht S. 29. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1008. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1004; siehe auch Jahresber. f. 1869, 614. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1396 (Corresp.).

dem C≡N kein acidificirender Einflufs zukommt, da die Nitrile ganz neutrale Körper sind.

L. Henry (1) hat das *Nitril der Aethylglycolsäure* $CN\text{-}CH_2(C_2H_5O)$ dargestellt durch Destillation eines Gemisches von Aethylglycolsäureamid $(C_2H_5O)CH_2\text{-}CO(NH_2)$ und Phosphorsäureanhydrid zu gleichen Molekülen auf dem Sandbade in einer geräumigen Retorte, wobei die Temperatur nicht über 100 bis 105° stieg. Das Destillat giebt nach der Rectification eine unter 750 mm Druck bei 134 bis 135° siedende bewegliche klare farblose Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch und der Dichte 0·918 bei 6° und der Dampfdichte 3·03. Dieses Aethylglycolsäurenitril ist unlöslich oder wenig löslich in Wasser, unlöslich in kohlens. und caustischen Alkalien, löslich in Alkohol und Aether und in wässeriger Salzsäure. Beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien in wässeriger Lösung setzt es sich in Aethylglycolsäure und Ammoniak um. Es verbindet sich wie die gewöhnlichen Nitrile mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure zu einem festen krystallinischen Product, welches in wasserfreiem Aether unlöslich ist und in Berührung mit Wasser sich in seine Bestandtheile, HBr und Nitril, zerlegt.

A. Weddige (2) hat die Einwirkung von *Kaliumsulfhydrat auf aromatische Nitrile* untersucht. *Cyanbenzyl* wurde mit einem Ueberschufs von alkoholischem Kaliumsulfhydrat mehrere Tage im Wasserbade am Rückflufskühler erhitzt. Nach Beendigung der Ammoniakentwicklung wurde der Alkohol abdestillirt, die zurückbleibende bräunliche Krystallmasse mit kaltem Wasser gewaschen und unter Zusatz von Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt. Die wohl ausgebildeten blendend weifsen Krystalle waren *α-Toluylsäureamid* $C_6H_5\text{-}CH_2CONH_2$, über welches nur eine kurze Notiz von Strecker (3) vorliegt. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, krystallisirt aus heifsem in dünnen glänzenden Täfelchen; in Alkohol ist es auch in der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 259; Acad. Belgique, Extrait des Bull. [2] **35**, Nr. 3, mars 1873. — (2) J. pr. Chem. [2] **7**, 99. — (3) Ann. Chem. Pharm. **118**, 68.

Kälte leicht löslich und krystallisirt aus heifs gesättigten Lösungen in oft 1/2 Zoll grofsen Krystallen von ausgezeichnetem Perlmutterglanz; in Aether ist es schwer löslich. Es schmilzt bei 154 bis 155° und siedet unzersetzt zwischen 181 und 184°. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wurde eine Säure vom Schmelzpunkt der *α-Toluylsäure,* 66 bis 77°, erhalten. Aus der von dem α-Toluylsäureamid abfiltrirten Lösung wurden nach Zusatz von Salzsäure kleine Mengen einer noch zu untersuchenden schwefelhaltigen Säure erhalten. — *Benzonitril* ergab bei Behandlung mit Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung *Benzamid.*

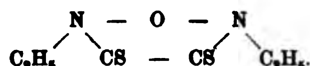
Wie A. Kekulé (1) berichtet hat Williams bei der Untersuchung der Einwirkung von *Sulfocyanaten auf Benzoësäure* die Angaben von Letts (2) vollständig bestätigt gefunden. Dagegen lieferte die Destillation von trockenem benzoës. Baryt mit trockenem Schwefelcyanbaryum nach Pfankuch's (2) Vorschrift *keine* Benzacrylsäure, sondern der nach Gewinnung des bei 191° siedenden *Benzonitrils* bleibende Destillations- und Rectificationsrückstand gaben bei fortgesetzter Destillation im luftverdünnten Raume bei 200 bis 245° und 245 bis 275° übergehende Antheile, von welchen nach dem Verseifen mit Kali der erstere *Benzoësäure* lieferte, während das höher siedende Product ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe zu sein schien, unter welchen vielleicht Tolan gewesen sein mag. Eine weitere Bemerkung bezüglich der Bildung von Benzonitril ist auf S. 778 mitgetheilt.

Senföle.

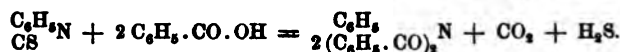
Nach Versuchen von Eug. Sell (3) wirkt trockenes *Chlor auf Aethylsenföl* sehr heftig unter Bildung von Chlorschwefel und anderen Producten der weitest gehenden Zer-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 110. — (2) Jahresber. f. 1872, 684. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 187, 322.

setzung. Leitet man durch das abgekühlte Gemisch gleicher Volume Aethylsenföls und wasserfreien Aethers einen Strom trockenen Chlors, so erstarrt die Flüssigkeit bald zu einem dicken gelblichen Brei, der sich unter der Luftpumpe nach 1 bis 2 Tagen in ein unbeständiges gelblich-weifses Pulver verwandelt. Letzteres wird beim Uebergiefsen mit Natriumhydrat unter Ausscheidung von wenig Schwefel zu einem braunen schweren Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Man prefst zwischen Fliefspapier und löst in wenig Alkohol, aus welchem sich dann prachtvolle centimeterlange Tafeln und Säulen abscheiden einer *Verbindung von 2 Mol. Senföl mit 1 Mol. Sauerstoff* $(C_2H_5.CSN)_2O$. Die farblosen Krystalle schmelzen bei 42°, sind in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, werden von conc. Salpetersäure unter Entwickelung rother Dämpfe oxydirt und geben mit Platinchlorid eine unkrystallinische rothe Verbindung. Bei Behandlung mit Ammoniumsulfid scheidet sich augenblicklich Schwefel ab und das Filtrat liefert beim Eindampfen schöne Krystalle, die bei etwa 60° schmelzen und also nicht Aethylharnstoff sind, wie man hätte erwarten können. Sell giebt für die fragliche Verbindung die Structurformel



S. M. Losanitsch (1) hat durch Einwirkung von *Benzoësäure auf Phenylsenföl* bei 130 bis 150° ein *Phenyldibenzoylamid* erhalten, entsprechend der von A. W. Hofmann (2) gelehrten Umsetzung des Phenylsenföls mit Essigsäure :



$$\begin{matrix}C_6H_5\\CS\end{matrix}N + 2\,C_6H_5.CO.OH = \begin{matrix}C_6H_5\\2\,(C_6H_5.CO)_2\end{matrix}N + CO_2 + H_2S.$$

Phenylsenföl und *Salicylsäure* wirkten bei 200° noch nicht auf einander ein.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 176. — (2) Jahresber. f. 1870, 786.

W. Weith (1) hat Beziehungen zwischen *aromatischen Senfölen* und *Cyanüren* erforscht. Die Ueberführung von *Cyanphenyl in Phenylsenföl* beziehungsweise *in Sulfocarbanilid* geschah durch Einwirkung von Schwefel auf Cyanphenyl im Entstehungszustande, d. h. auf eine Mischung von Anilin, Chloroform und alkoholischem Kalihydrat bei 2 bis 3stündigem gelindem Erhitzen, wonach die Reactionsmasse beim Eingießsen in Wasser kaum einen Geruch nach Cyanphenyl bemerken ließs, sondern eine schwere ölige Flüssigkeit ausschied, die nach der Befreiung von unverändertem Anilin durch verdünnte Salzsäure und von Chloroform durch Erwärmen zu einer Masse erstarrte, welche beim Umkrystallisiren aus heißsem Alkohol Krystallblättchen von den Eigenschaften des Sulfocarbanilids gab, das durch Vereinigung des gebildeten Phenylsenföls mit dem vorhandenen Anilin entstanden war. Beim Erwärmen von überschüssigem Schwefel und wenig Kalihydrat in alkoholischer Lösung mit einer Mischung von Anilin und Cyanphenyl, welche durch Einwirkung von Chloroform und Kalihydrat auf Anilin und Destillation zwischen 150 und 182° überging, wurde ebenfalls Sulfocarbanilid erhalten und eine noch nicht untersuchte feste Base, die in Bezug auf Löslichkeitsverhältnisse, Krystallisation aus Ligroïn u. s. w. mit dem Triphenylguanidin übereinstimmte. Bei den erwähnten Versuchen wirkte der Schwefel in leicht annectirbarer Form als Kaliumpolysulfuret, aber auch gewöhnliche säurefreie Schwefelblumen bilden beim Erhitzen mit der Mischung von Cyanphenyl und Anilin das Sulfocarbanilid, dessen Bildungsweise ausgedrückt wird durch die Gleichungen:



$C_6H_5.NC + S = C_6H_5.N.CS$ und $C_6H_5.NCS + C_6H_5.NH_2 = CS[NH(C_6H_5)]_2$

Cyanphenyl Phenylsenföl Phenylsenföl Anilin Sulfocarbanilid.

Es gelang auch anilinfreies Cyanphenyl durch Schwefelzufuhr in Phenylsenföl überzuführen, welches bei der Destillation des Reactionsproducts mit Wasserdämpfen in Oeltröpfchen erhalten wurde. — Läßst man statt Anilin unter sonst gleichen Be-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 210.

dingungen Toluidin mit Chloroform, alkoholischer Kalilösung und Schwefel reagiren, so entsteht in entsprechender Weise *Sulfocarbtoluid aus Cyantolyl.* — *Benzonitril und Schwefel* wirkten durchaus nicht auf einander ein. — *Bei Entschwefelung des Phenylsenföls* unter Anwendung des von Merz und Weith (1) gegebenen Verfahrens geht das zunächst entstehende *Cyanphenyl* in das isomere *Benzonitril* über. Die letztere Ueberführung wurde auch durch 2 bis 3stündiges Erhitzen von durch Destillation möglichst von Anilin befreitem Cyanphenyl in geschlossenen Röhren auf 200 bis 220° oder beim Erhitzen von anilinhaltigem Cyanphenyl in offenem Gefäfs unter Rückflufs bewerkstelligt. Dem beim Destilliren der Reactionsmasse mit Wasserdampf übergehenden fast farblosen Oel wurde durch verdünnte Schwefelsäure das Anilin entzogen und dann durch nochmalige Destillation Benzonitril von 191° in reinem Zustande erhalten. Demnach wird die Einwirkung des *Kupfers auf Phenylsenföl* ausgedrückt durch die Gleichungen :



$C_6H_5.NCS + 2\,Cu = Cu_2S + C_6H_5.NC$ und $C_6H_5.NC = C_6H_5.CN$

Phenylsenföl — Cyanphenyl — Cyanphenyl — Benzonitril.

Amide und Amidosäuren.

Nach O. Preibisch (2) zersetzt sich *Nitrocarbol* (3) *mit Schwefelsäure* unter Austritt von Kohlenoxyd und Bildung von schwefelsaurem *Hydroxylamin* : $2\,(CH_3\,.\,NO_2) + SO_2(OH)_2 = 2\,CO + (NH_3O)_2SH_2O_4$. Gleiche Volume Nitrocarbol und rauchende Schwefelsäure werden in einer mit aufsteigendem Kühler verbundenen Retorte auf dem Sandbade so lange erhitzt, bis eine lebhafte Gasentwicklung eintritt, worauf die Reaction von selbst zu Ende verläuft unter bedeutender Temperatursteigerung, weshalb nur kleine Mengen auf einmal zusammenge-

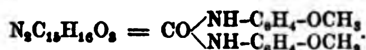
(1) Jahresber. f. 1868, 668. — (2) J. pr. Chem. [2] 8, 316 bis 327; vorläufige Mittheil. das. 7, 480. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 310.

bracht werden dürfen. Die dickflüssigen Reactionsproducte werden bis zum Verschwinden des stechenden Geruchs der Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, unter starkem Umrühren nach und nach in ein Alkohol-Aethergemisch gebracht, die sich krystallinisch absetzende Masse auf einem Filter mit solchem Gemisch ausgewaschen und unter dem Exsiccator getrocknet. Ist sie noch nicht hinlänglich weiſs, so löst man sie in Wasser, filtrirt, concentrirt durch Eindampfen und erhält durch Zusatz von Alkohol schneeweiſse glänzende Krystallnadeln von den Eigenschaften und der Zusammensetzung des schwefelsauren Hydroxylamins, welch letzteres auch in das salzs. Salz umgewandelt wurde. Nur fand Preibisch abweichend von den Angaben Lossen's (1) den Schmelzpunkt des schwefelsauren Hydroxylamins nicht bei 170°, sondern bei 140°. Auch waren die Krystalle nach Angabe von Dathe nicht monoklinisch, sondern triklinisch mit den Formen $\infty'P$, $\infty\breve{P}\infty$, $'P$, $2'\bar{P}_3$, $\breve{P}\bar{\infty}$, $\bar{P}\infty$.

W. Lossen (2) hat unter Mitwirkung von Rotermund Seine (3) frühere Untersuchung der Benzoylderivate des Hydroxylamins fortgesetzt und weitere *amidartige Derivate des Hydroxylamins* dargestellt und untersucht. Das Kaliumsalz der Dibenzhydroxamsäure (4) zersetzt sich durch Wasser nach der Gleichung $2\,N(C_7H_5O)_2KO + H_2O = N_2C_{13}H_{12}O + CO_2 + 2\,C_7H_5O_2K$. Das Umsetzungsproduct $N_2C_{13}H_{12}O$ ist *Diphenylharnstoff*, identisch mit dem nach Baeyer's (5) Methode dargestellten. Er verbindet sich nicht mit Alkalien und nicht mit Säuren, wird aber durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° unter Wasseraufnahme in Kohlensäure und Anilin zerlegt: $N_2C_{13}H_{12}O + H_2O = 2\,NH_2C_6H_5 + CO_2$. — Durch Chloranisyl entstehen aus Hydroxylamin die *Anis-* und *Dianishydroxamsäure*, die in ihrem ganzen Verhalten den entsprechenden Benzoylverbindungen gleichen. — Durch Einwirkung von Chloranisyl auf Benz-

(1) Jahresber. f. 1868, 675. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1392 und die berichtigende Ergänzung Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 841. — (3) Jahresber. f. 1872, 736. — (4) Jahresber. f. 1872, 739. — (5) Jahresber. f. 1864, 646.

hydroxamsäure entsteht ein *Benzoylanisylhydroxylamin*, welches nicht identisch, sondern isomer ist mit dem aus Anishydroxamsäure und Chlorbenzoyl erhaltenen. Das erstere zerfällt durch Barytwasser in Anissäure und Benzhydroxamsäure, das zweite in Benzoësäure und Anishydroxamsäure; das Kaliumsalz der ersteren zersetzt sich in wässeriger Lösung in Anissäure, Kohlensäure und Diphenylharnstoff, dasjenige der zweiten in Benzoësäure, Kohlensäure und den Harnstoff



Demnach giebt Lossen den beiden Dihydroxamsäuren die Constitution



C. Klein (1) hat das *Tribenzhydroxylamin* krystallographisch untersucht. Die nach 3- bis 4monatlichen Krystallisationsversuchen von Lossen erhaltenen Krystalle sind zwar nur 1 bis 2 mm grofs, aber recht scharf gebildet und durchsichtig. Axenverhältnifs : $\grave{a} : \bar{b} : \acute{c} = 1 : 1{\cdot}115835 : 0{\cdot}334900$; $L = 83^0 21' 20''$. Fundamentalwinkel: $-P : -P = 149^0 24'$; $\infty P : \infty P = 96^0 36'$; $-P : \infty P = 118^0 14'$. Beobachtete Formen: ∞P, $-P$, $P\grave{\infty}$, $\infty P\bar{\infty}$, $\infty P\grave{\infty}$. Die ersteren 3 sind gut ausgebildet und glänzend; die selteneren Formen $\infty P\grave{\infty}$ und $\infty P\bar{\infty}$ sind gestreift, manchmal auch gewölbt. Die Krystalle sind säulenförmig nach ∞P und vollkommen spaltbar nach $\infty P\bar{\infty}$. Die Ebene der optischen Axen ist ac, also die Ebene der Symmetrie. Die spitzen positiven Mittellinien für verschiedene Farben sind nahe senkrecht zu der Spaltungsfläche $\infty P\bar{\infty}$. In Oel zeigen sich 2 Axenbilder. Die Doppelbrechung ist energisch. Dispersion $\varrho < v$. — Bringt man die Axenverhältnisse der drei Verbindungen *Benzhydroxamsäure* (2), *Dibenzhydroxamsäure* (2) und Tribenzhydroxylamin in eine übereinstimmende Anordnung, die vollkommen ungezwungen erfolgt,

(1) Ann. Chem. Pharm. **166**, 181. — (2) Jahresber. f. 1872, 741.

wenn die im Sinne der ersten, in allen 3 Fällen positiven Mittellinie liegende Krystallaxe = 1 gesetzt wird, weiter aber die Krystallaxe mit kleinster Aenderung jedesmal im Sinne der zweiten Mittellinie verläuft, so hat man

Benzhydroxamsäure	$\breve{a} : \bar{b} : \acute{c}$ =	0·325563 : 1 : 0·321707,
Dibenzhydroxamsäure	$\breve{a} : \bar{b} : \acute{c}$ =	0·671972 : 1 : 0·319461,
Tribenzhydroxylamin	$\bar{b} : \grave{a} : \acute{c}$ =	1·115835 : 1 : 0·334900,
	L = 83°21′20″.	

Diese Verhältnisse, die überdiefs noch abgeleitet sind aus den Neigungen vorhandener vorherrschender Flächen der Krystalle, dienen zur Bestätigung der von Groth (1) unter dem Namen der Morphotropie eingeführten und an einer Anzahl von Beispielen nachgewiesenen Gesetzmäfsigkeit.

E. Drechsel (2) bemerkt in einer vorläufigen Mittheilung über *Cyanamid,* dafs bei der Darstellung desselben durch gegenseitige Zersetzung von Bromcyan und Ammoniak in absolut ätherischer Lösung aufser Bromammonium und Cyanamid auch noch ein, vielleicht zwei andere Körper entstehen, welche bis jetzt noch nicht völlig rein erhalten werden konnten. Das Cyanamid giebt in wässeriger Lösung mit essigs. Blei und Ammoniak einen anfangs weifsgelben, grobflockigen amorphen Niederschlag, der aber rasch krystallinisch wird; aus verdünnten Lösungen erhält man ihn oft in mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Diese Verbindung PbCyN ist in Säuren leicht löslich und wird durch Ammoniak wieder gefällt. Beim Erhitzen färbt sie sich zunächst roth, später schmilzt sie unter Gasentwicklung und Abscheidung von metallischem Blei. Mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung giebt Cyanamid einen weifslichen, an der Luft schnell schwarz werdenden Niederschlag. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf eine ätherische Lösung von Cyanamid entsteht nicht Einfach-Acetylcyanamid beziehungsweise dessen Verbindung mit Chlorwasserstoff, sondern es bilden sich mehrere Körper, unter welchen sich auch Salmiak zu befinden scheint. Beim

(1) Jahresber. f. 1870, 1. — (2) J. pr. Chem. [2] 8, 327.

Erhitzen der Lösung von 1 Mol. Cyanamid und 1 Mol. salpetrigs. Kali in wenig Wasser tritt plötzlich eine heftige Reaction unter starker Gasentwicklung ein, der Rückstand krystallisirt in prachtvollen Nadeln, welche in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol aber ziemlich schwer löslich sind.

E. Mulder (1) hat das Silbersubstitut des Cyanamids, das *Silbercarbodiimid* $C{=NAg \atop =NAg}$, dargestellt und analysirt. Dasselbe entsteht durch Zusatz von Silbernitrat zu einer wässerigen Lösung von Cyanamid als schön gelber amorpher Niederschlag und das Filtrat giebt mit Ammoniak noch mehr davon. Wird dieser durch Silbernitrat und Hinzufügung von etwas Ammoniak in einer wässerigen Cyanamidlösung entstehende Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen in Aether mit Schwefelwasserstoff behandelt, so giebt das farblose Filtrat nach dem Eindampfen beim Stehen unter einem Exsiccator krystallinisches zurückgebildetes Cyanamid. Da in dem Cyanamid 2 At. Wasserstoff auch bei Ueberschufs von Cyanamid durch Silber vertreten werden, so kommt demselben nach Mulder nicht die Structur $N\equiv C-NH_2$, sondern $C{=NH \atop =NH}$ zu und es wäre *Carbodiimid* zu benennen. Die letztere Structurformel erklärt auch leichter die verschiedenen Umsetzungen des Cyanamids oder vielmehr Carbodiimids (vergl. Weith in diesem Bericht S. 768, welcher die gleiche Constitution annimmt). Das *Silbercarbodiimid* ist unauflöslich in Wasser, wenig auflöslich in Ammoniak. Aus der Auflösung in verdünnter Salpetersäure wird es durch Ammoniak wieder gefällt, ebenso durch Kaliumcarbonat, womit es ohne merkbare Zersetzung gekocht werden kann. Es zersetzt sich nicht durch Licht und nicht beim Erhitzen bis auf 220°; bei starkem Erhitzen verpufft es. Die wässerige Auflösung von *Carbodiimid* (Cyanamid) wird nicht durch Kupfersulfat gefällt, wohl aber nach Hinzufügung von Ammoniak, wodurch ein schwarzer Niederschlag entsteht, der in überschüssigem Ammoniak

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 655.

unauflöslich ist. Sublimat giebt eine Trübung, mit Potasche einen farblosen Niederschlag. — *Kreatin* giebt mit Silber keine gelbe und mit Kupfer keine schwarze Verbindung wie Carbodiimid. — F. Beilstein (1) bemerkt hierzu, dafs Geuther und Er (2) das Silber- und Kupfersalz des Cyanamids schon vor längerer Zeit ausführlich beschrieben haben. Die Beiden (3) haben auch eine der obigen entsprechende Ansicht über die Constitution des Cyanamids geäufsert.

H. Salkowski (4) hat eine dem Kreatin isomere Base, das *Isokreatin* $C_4H_9N_3O_2$, durch Addition von *Alanin* und *Cyanamid* erhalten. Eine von früheren erfolglosen Additionsversuchen herrührende, in einer versiegelten Flasche aufbewahrte wässerige Lösung beider Stoffe, welche vielleicht ein Jahr gestanden haben mochte, schied nach einigem Concentriren beim Erkalten eine reichliche Menge kleiner prismatischer Krystalle aus, welche einigemal aus Wasser umkrystallisirt wurden. Sie stellen das Isokreatin dar, welches sich von dem Kreatin dadurch unterscheidet, dafs es ohne Krystallwasser krystallisirt. Die wässerige Lösung bleibt beim Kochen mit Kupferoxyd farblos, wenn sie völlig frei von Alanin ist. In kaltem Wasser scheint das Isokreatin erheblich löslicher zu sein als das Kreatin. Vgl. die in der nächstbesprochenen Abhandlung als *Alakreatin* beschriebene Base.

E. Baumann (5) hat die *Addition von Cyanamid* zu einigen Verbindungen, welche die (NH_2) Gruppe in verschiedener Weise enthalten, untersucht, zunächst in der Absicht, durch eine Vereinigung des Cyanamids mit denselben Verbindungen von der Zusammensetzung des Kreatins zu erhalten. *Urethan* und Cyanamid konnten auf keinerleiweise vereinigt werden. *Alanin* vereinigt sich nach Strecker's (6) Angabe direct mit Cyanamid. Als nach dem von Volhard (7) für die Synthese des Kreatins

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1185. — (2) Jahresber. f. 1858, 119. — (3) Daselbst S. 120 (1). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 535. — (5) Ann. Chem. Pharm. **167**, 77; fortgesetzt in Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1371. — (6) Jahresber. f. 1861, 531; vgl. auch oben. — (7) Jahresber. f. 1868, 685.

angegebenen Verfahren beide Körper in weingeistiger Lösung längere Zeit im Wasserbade erwärmt wurden, trat keine Vereinigung ein. Läfst man dagegen mit wenig Ammoniak versetzte concentrirte wässerige Lösungen beider Substanzen bei einem Ueberschufs von Alanin längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich allmählich neben Krystallen von Dicyandiamid auch kleine prismatische in Alkohol unlösliche Krystalle aus, welche beim Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen, aber meist nicht ganz durchsichtigen Prismen erhalten werden. Diese Verbindung, das *Alakreatin* $C_4H_9N_3O_2$, ist isomer mit Kreatin und unterscheidet sich von letzterem wesentlich dadurch, dafs sie kein Krystallwasser enthält. Sie ist bedeutend löslicher in Wasser (in 12 Thl. von 15°) als Kreatin (in 74 Thl. von 18° nach Liebig), in kaltem Alkohol kaum, in heifsem sehr schwer löslich. Das Alakreatin verliert beim Erhitzen auf 170 bis 180° 1 Mol. Wasser; die wässerige Lösung der zurückbleibenden schwach gelb gefärbten Masse giebt beim Verdunsten eine neue, in langen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche man auch erhält durch Erwärmen von Alakreatin mit verdünnter Schwefelsäure, Entfernung der letzteren durch kohlens. Baryt und Eindampfen des Filtrats. Es ist dieses das *Alakreatinin* $C_4H_7N_3O + H_2O$, welches das 1 Mol. Krystallwasser bei längerem Liegen an trockener Luft oder schneller beim Erhitzen auf 100° vollständig verliert, während das Kreatinin wasserfrei ist. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man die Verbindung wasserfrei in kleinen rhomboëdrischen Krystallen. Das *Alakreatinin-Chlorzink* $(C_4H_7N_3O)_2ZnCl_2$ entsteht beim Vermischen concentrirter wässeriger oder alkoholischer Lösungen von Alakreatinin mit alkoholischer Chlorzinklösung als krystallinischer Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in feinen perlmutterglänzenden Tafeln und Schüppchen erhalten wird, die sich leicht in heifsem Alkohol, noch leichter in heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser und fast gar nicht in kaltem Alkohol lösen. Sie sind weit leichter löslich in Wasser (in 23 Thl. von 20°) als das isomere Kreatinin-Chlorzink (in 57 Th. nach Löbe). — Folgende *Zersetzungen des Alakreatins* wurden beobachtet. Mit

Barytwasser spaltet sich dasselbe in entsprechender Weise wie das Kreatin, es zerfällt in Harnstoff oder dessen Zersetzungsproducte Kohlensäure und Ammoniak und in Alanin. Eine Alakreatinlösung wird beim Digeriren mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd oxydirt; nach Behandlung des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff wurde aus der vom Schwefelquecksilber abfiltrirten Flüssigkeit eine alkalisch reagirende krystallinische Verbindung erhalten, die mit Platinchlorid eine schön krystallisirende Doppelverbindung von der Zusammensetzung des *salzs. Guanidin-Platinchlorids* ergab. — Die Versuche über *Addition von substituirten Cyanamiden* scheiterten an der Leichtigkeit, womit dieselben sich polymerisiren. Das *Methylcyanamid* geht in wässerigen und weingeistigen Lösungen, beim Erhitzen in kurzer Zeit, sowie an der Luft, rascher in feuchter, in *Trimethylmelamin* über, welches aus Lösungen in feinen seideglänzenden Nadeln sich abscheidet und von A. W. Hofmann (1) bei der Entschwefelung des Methylsulfoharnstoffs erhalten wurde. Diese Umwandlung entspricht der von A. W. Hofmann (2) am Aethylcyanamid beobachteten, nur scheint sie noch ungleich leichter vor sich zu gehen.

E. Baumann (3) hat auch das Verhalten des *Cyanamids gegen Säuren* untersucht, nachdem bis jetzt nur die Angabe von Cloëz und Cannizzaro (4) vorlag, daſs das Cyanamid bei Gegenwart einer geringen Menge von Salpetersäure in Harnstoff übergehe. Fügt man conc. Schwefelsäure zu Cyanamid, so findet eine explosionsartige Reaction statt. Ist die Säure mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, so erhitzt sich die Mischung bis zu lebhaftem Kochen gegen 130°. Bei gröſserem Ueberschuſs von Cyanamid scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit ein weiſser amorpher Niederschlag von *Ammelid* ab, zugleich ist Ammoniumsulfat gebildet : $6(CH_2N_2) + 3H_2O + 3H_2SO_4 = C_6H_9N_9O_3 + 3(NH_4HSO_4)$. Allein in dieser

(1) Jahresber. f. 1870, 788. — (2) Jahresber. f. 1870, 789. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1373; im Ausz. das. S. 1402 und 1399. — (4) Jahresber. f. 1851, 383.

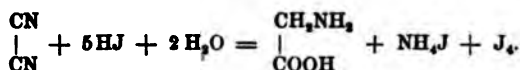
Weise zersetzt sich nur ein verhältnifsmäfsig kleiner Theil des Cyanamids und gar keines, wenn man von vornherein einen Ueberschufs von Schwefelsäure anwendet. Bei weitem der gröfsere Theil des Cyanamids geht in Harnstoff über, neben welchem stets wechselnde Mengen Dicyandiamid gebildet werden, das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol abgetrennt wird. Selbst geringe Beimengung von *Dicyandiamidin* erschwert die Erkennung des Harnstoffs. Verdünnte etwa 5procentige Schwefelsäure bewirkt die gleiche Umwandlung des Cyanamids erst nach längerer Zeit und scheint mehr Dicyandiamidin zu erzeugen. Ziemlich concentrirte Phosphorsäure wirkt wie Schwefelsäure. Concentrirte Salzsäure läfst das Cyanamid erst nach längerem Kochen völlig verschwinden und unter den Umwandlungsproducten findet sich hauptsächlich Dicyandiamidin. — Cyanamid vereinigte sich nicht mit Essigsäureanhydrid. — Durch Einwirkung der verschiedensten Alkalien in verdünnten Lösungen wie von einer geringen Menge Ammoniak und von heifsem Wasser geht das Cyanamid immer in Dicyandiamid über; concentrirtere Alkalien wirken bei höherer Temperatur zersetzend. Wasser addirt sie nie zu Cyanamid, sondern veranlafst nur die Bildung von Dicyanamid nach einiger Zeit. — Beim Einleiten von *Schwefelwasserstoff in* eine Lösung von *Cyanamid* in wasserfreiem Aether scheidet sich in glänzenden Krystallen *Sulfoharnstoff* ab, der nur mit kaltem Alkohol abzuwaschen ist, bei 151° schmolz, während Reynolds (1) 149° angiebt, und beim Erhitzen mit Wasser in Sulfocyanammonium übergeht. — Die Rückbildung des Cyanamids durch *Entschwefelung des Sulfoharnstoffs* bewerkstelligte Baumann durch Schütteln der alkoholischen Lösung von Sulfoharnstoff mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Quecksilberoxyd, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden zur Bindung der letzten Spuren von Alkali. Die Entschwefelung ist nach kurzer Zeit vollendet und das Filtrat enthält nur Cyanamid, das durch Darstellung der

(1) Jahresber. f. 1869, 645.

charakteristischen gelben Silbercyanamid- und der braunschwarzen Kupfercyanamidverbindung identificirt wurde. Hiernach sind die Vorgänge beim Entschwefeln des Sulfoharnstoffs und der einfach substituirten Sulfoharnstoffe (1) als vollkommen identisch anzusehen, es entsteht zunächst *Cyanamid* beziehungsweise ein substituirtes Cyanamid. Vgl. auch die von Weith ausgeführte Entschwefelung des Diphenylsulfoharnstoffs in diesem Bericht S. 768.

W. N. Hartley (2) hat Natriumalkoholate mit *Acetamid* behandelt, ohne die erhofften Amine zu erhalten. Vgl. S. 777.

A. Emmerling (3) hat eine neue *Synthese des Glycocolls* bekannt gemacht. Behandelt man Cyangas mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in der Siedehitze, so verwandelt sich das eine Cyanatom durch Aufnahme von Wasserstoff in den Methylaminrest CH_2NH_2, während das zweite Cyanatom durch Austausch von Stickstoff gegen die Elemente des Wassers in die Carboxylgruppe übergeführt wird. Es entsteht Glycocoll nach der Gleichung :



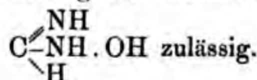
$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 5HJ + 2H_2O = \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_4J + J_4.$$

Cyangas wurde in mäfsigem Strome durch stark gesättigte, in einem Retörtchen am aufwärts gerichteten Kühlapparat zum Sieden erhitzte Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1·96 geleitet, nach einigen Stunden die Jodwasserstoffsäure verdampft, der jodammoniumhaltige Rückstand in Wasser gelöst und mit gefälltem Bleioxyd bis zur völligen Zersetzung des Ammoniaksalzes gekocht. Das mit Schwefelwasserstoff behandelte Filtrat hinterliefs beim Verdunsten einen ungefärbten Rückstand von *Glycocoll.* Durch Behandeln der wässerigen Lösung des letzteren mit überschüssigem gefälltem Kupferoxyd in der Wärme, Filtriren und Concentriren durch Verdunsten entstand beim Er-

(1) Siehe A. W. Hofmann, Jahresber. f. 1869, 648; f. 1870, 789. — (2) Chem. Soc. J. [2] **11**, 991; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 770 (Corresp.); Chem. Centr. 1873, 547. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1351.

kalten ein dichtes Haufwerk hellblauer Nadeln von *Glycocoll-Kupferoxyd* $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$. Aufser Jodammonium und freiem Jod tritt bei der Reaction in geringer Menge eine nach dem Auskrystallisiren des Glycocoll-Kupfers in der Mutterlauge verbleibende syrupöse Substanz auf.

W. Lossen und P. Schifferdecker (1) haben Ihre (2) Untersuchung über *Isuretin* jetzt ausführlich veröffentlicht. Dieselben führen das Entstehen aller Umsetzungsproducte wesentlich auf zwei Umsetzungen des Isuretins zurück, nämlich erstens auf die Spaltung unter Wasseraufnahme in Ameisensäure, Ammoniak und Hydroxylamin, beziehungsweise die Zersetzungsproducte des letzten, Stickstoff, Ammoniak und Wasser, und zweitens auf die Verwandlung in Harnstoff, statt dessen die Umsetzungsproducte Kohlensäure und Ammoniak auftreten und andererseits verschiedene andere Amide der Kohlensäure, die auch Biuret, Guanidin und Ammelid umfassen. Als eine Constitutionsformel des Isuretins, welche mit dessen Bildung und wichtigsten Umsetzungen in Einklang stehe, erweise sich



C(=NH)(—NH.OH)(—H) zulässig.

C. Klein (3) hat das *Isuretin*, eine dem Harnstoff isomere und von Lossen und Schifferdecker (4) dargestellte Base, krystallographisch untersucht. Die Krystalle besitzen zwar recht glatte und ziemlich gut reflectirende Flächen, werden aber an der Luft rasch durch Feuchtigkeitsaufnahme trübe. Krystallsystem : rhombisch. Axenverhältnifs : $\bar{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0{\cdot}65563 : 1 : 1{\cdot}12041$. Fundamentalwinkel : $\infty P : \infty P = 113^0 30'$, $P\breve{\infty} : P\breve{\infty} = 83^0 30'$. Vorkommende Gestalten ∞P, $P\breve{\infty}$, $l\frac{P}{2}$, dazu tritt selten $0P$, noch seltener $r\frac{P}{2}$. Die Krystalle sind säulenförmig nach ∞P, weifs und nur die kleinen ganz durchsichtig.

(1) Ann. Chem. Pharm. **166**, 295 bis 320. — (2) Jahresber. f. 1872, 694. — (3) Ann. Chem. Pharm. **166**, 199. — (4) Jahresber. f. 1872, 694.

Die Ebene der optischen Axen ist a b. Die erste, positive Mittellinie steht auf der graden Abstumpfung der scharfen Säulenkante senkrecht, fällt daher mit b zusammen. Dispersion $\varrho < v$. Am Auftreten der rhombischen Sphenoïde ist eine gewisse Anlage zu hemiëdrischer Formenbildung nicht zu verkennen, die beiden isomeren Körpern, Harnstoff und Isuretin, gemeinsam ist, indem am ersteren die quadratische Stammpyramide ebenfalls als Sphenoïd auftritt.

E. Mulder (1) hat den *Silberharnstoff* erhalten durch Fällen einer Auflösung von Silbernitrat und Harnstoff mit Natronlauge. Der anfangs gallertartige aber beim Stehen consistenter werdende, leicht filtrir- und waschbare, leicht gelbe Niederschlag verpufft nicht beim Erhitzen, sondern es wird Ammoniak frei, wie Liebig (2) schon mittheilte, welcher der Verbindung die Formel $2CH_4N_2O . 3Ag_2O$ gab, während Mulder die Formel $CO . 2NHAg$ findet.

Erhitzt man nach M. Nencki und W. Leppert (3) Acetylsulfoharnstoff (Schmelzpunkt 165°) in wässeriger Lösung mit Cyanquecksilber, so entsteht unter Blausäureentwicklung sofort ein Niederschlag von Schwefelquecksilber und hinterbleibt beim Eindampfen *Acetylharnstoff.*

D. Tommasi (4) hat den *Chloracetylharnstoff*



$$\left.\begin{matrix} CO \\ (C_2H_2ClO)H \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

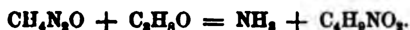
dargestellt durch Zusammenbringen gleicher Moleküle Harnstoff und Chloracetylchlorür, wodurch unter Entweichen von Chlorwasserstoff eine lebhafte Reaction eintritt, nach deren Beendigung man einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Man wäscht das Sublimat von der Glaswand mehreremal mit kaltem Wasser ab, preſst und krystallisirt öfter aus Alkohol um unter Entfärbung mit Thierkohle. Der Chloracetylharnstoff kry-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1019. — (2) Jahresber. f. 1853, 590. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 905. — (4) Compt. rend. **76**, 640; Bull. soc. chim. [2] **19**, 248; Chem. News **28**, 27; im Ausz. Chem. Centr. 1873, 259.

stallisirt in dünnen farblosen Nadeln, ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem 40proc. Alkohol. Bei ungefähr 160° beginnt er sich zu zersetzen und zugleich sublimirt eine geringe Menge unzersetzt und bildet seideglänzende weifse Nadeln. Rauchende Salpetersäure zerstört ihn; concentrirte Salpetersäure löst ihn in der Wärme unzersetzt; ebenso verhalten sich Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure. Er wird weder durch salpeters. Quecksilberoxydul noch durch salpeters. Silber gefällt. Mit Wasserstoff im Entstehungszustand erhält man nicht Acetylharnstoff und Chlorwasserstoff, sondern einen anderen krystallisirbaren, in kaltem Wasser leicht löslichen Körper.

E. Mulder (1) hat Versuche angestellt über die Einwirkung von Ammoniak auf Bromacetylharnstoff, sowohl beim Erhitzen von alkoholischem Ammoniak und Bromacetylharnstoff im geschlossenen Gefäfs im Wasserbad, als auch beim Durchleiten von trockenem Ammoniak durch mit Alkohol auf 70 bis 80° erhitzten Bromacetylharnstoff. Es entstand hauptsächlich *Diglycolamidosäurediuramid* $(NH_2.CO.NH.CO.CH_2)_2.NH$, welches bei 195 bis 200° schmilzt, sich wenig in kaltem, ziemlich in warmem Wasser löst und in feinen Nadeln krystallisirt. Mit wässerigem Ammoniak giebt Bromacetylharnstoff andere Körper.

A. Cahours (2) hat durch Einwirkung von überschüssigem *Propylalkohol* auf *Harnstoff*, Auflösen in Aether, Verjagen des letzteren und des überschüssigen Propylalkohols, Aufnehmen in wenig Wasser, wobei allophans. Propyl zurückbleibt, und Verdunsten des Filtrats *Propylurethan* $C_4H_9NO_2$ erhalten nach der Gleichung



$$CH_4N_2O + C_3H_8O = NH_3 + C_4H_9NO_2.$$

Dasselbe bildet lange klare glänzende Prismen, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen, zwischen 51 und 53° schmelzen und zwischen 194 und 196° sieden. In feuchtem Zu-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1015. — (2) Compt. rend. 76, 1387.

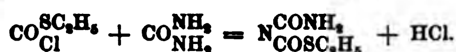
stande zersetzt es sich beim Erwärmen unter Ammoniakentwicklung (1). — Herrscht der Harnstoff vor, so bildet sich vorwiegend *allophans. Propyl* $C_5H_{10}N_2O_3$ in perlmutterglänzenden Blättchen, die sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser und vor allem in Alkohol lösen und zwischen 150 und 160° schmelzen.

D. Amato (2) berichtet, dafs die früher von Ihm (3) als *Dicarbamidoëssigäther* bezeichnete Substanz *Allophansäureäther* ist und ihre Entstehung einer ganz anderen Reaction verdankt als der Einwirkung des Cyankaliums auf Dichloressigäther, nämlich der Wirkung von cyans. Kali, welches dem damals angewandten Cyankalium beigemengt war, auf Dichloressigäther. Zur *Darstellung des Allophansäureäthers* werden 50 g cyans. Kali in 300 cbcm Alkohol von 65 Grad Gay-Lussac gelöst, diese Lösung mit durch Alkohol verdünnter Salzsäure versetzt bis zur sauren Reaction und die Mischung, ohne Rücksicht auf das sich ausscheidende krystallinische Pulver, 2 Tage lang bei aufwärts gekehrtem Kühler erwärmt. Aus dem nach Abdestilliren des Alkohols bleibenden Rückstand geht beim Behandeln mit Aether in kleinen Antheilen nach und nach fast die ganze Menge des entstandenen Allophansäureäthers in Lösung. Die dann erhaltenen Krystalle werden zwischen Fliefspapier geprefst und in kochendem Wasser gelöst, nach dem Auskrystallisiren wird wieder abgeprefst und im Vacuum getrocknet. Der so erhaltene Allophansäureäther krystallisirt aus Wasser in kleinen, bisweilen zu Kugeln vereinten Nadeln, ist in kaltem Wasser wenig löslich, wird von Alkohol und Aether aufgenommen, ist geruch- und geschmacklos. Beim Erhitzen an der Luft schmilzt er und sublimirt zu wolligen Flocken. In Capillarröhren schmilzt er zwischen 190 und 191°. Wird er einige Zeit in einer Retorte bei seinem Schmelzpunkt erhalten, so zersetzt er sich allmählich in übergehenden Alkohol und in zurückbleibende

(1) Vgl. Römer's *Propylcarbaminsäureäther* in diesem Bericht S. 527. — (2) Gazz. chim. ital. 1873, 469; im Ausz. J. pr. Chem. [2] 8, 414. — (3) Jahresber. f. 1872, 494.

Cyansäure. Dabei tritt nur wenn der Aether nicht vollkommen trocken war eine Gasentbindung von Ammoniak und Kohlensäure ein.

B. Peitzsch und F. Salomon (1) haben *geschwefelten Allophansäureäther* $NH_{COSC_2H_5}^{CONH_2}$ dargestellt. Werden äquivalente Mengen von Harnstoff und Carbonylsulfäthylchlorid (2) in einer Retorte mit aufsteigendem Kühler anhaltend auf 80 bis 90° erhitzt, so hat folgender Vorgang statt :



$$CO_{Cl}^{SC_2H_5} + CO_{NH_2}^{NH_2} = N_{COSC_2H_5}^{CONH_2} + HCl.$$

Es bleibt in der Retorte nach dem vollständigen Entweichen der Salzsäure eine weiſse Masse, die ganz aus dem geschwefelten Allophansäureäther besteht. Man löst in kochendem Wasser oder Alkohol, filtrirt und erhält beim Erkalten entweder ein krystallinisches weiſses Pulver oder bei genügender Verdünnung perlmutterglänzende Nadeln, da er in kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig löslich ist. Er schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Bei längerem Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 100° entsteht Mercaptan und Biuret. Nach dem Aufkochen mit Barytwasser bildet sich Mercaptan und allophans. Baryt. Es verhält sich also der Körper dem gewöhnlichen Allophansäureäther entsprechend, von dem er sich durch das Auftreten von Mercaptan an Stelle des Alkohols unterscheidet. Beim Erwärmen mit Anilin, sowohl direct als auch in alkoholischer Lösung, trat sofort Mercaptangeruch auf, dem sich schon nach einigen Augenblicken Ammoniakgeruch zumischte, zum Beweis daſs ein diphenylirtes Product, nämlich das *diphenylirte Biuret* gebildet wurde, welches A. W. Hofmann (3) bei Behandlung des Allophansäureäthers mit Anilin erhielt. Es schied sich beim Erkalten aus und zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist den Schmelzpunkt 210°.

(1) J. pr. Chem. [2] 7, 477. — (2) Siehe diesen Bericht S. 530. — (3) Jahresber. f. 1871, 735.

R. Maly (1) hat den Versuch von Tollens (2) zur Synthese der *Parabansäure* durch Behandlung von Harnstoff mit Cyan ebenfalls mit demselben negativen Resultate gemacht und auch der *Schwefelharnstoff* zeigte sich der Reaction nicht zugänglicher.

E. Grimaux (3) hat den *Oxalylharnstoff* oder *Parabansäure* $CO\begin{cases}NHCO\\NHCO\end{cases}$ erhalten durch Einwirkung von Phosphoroxychlorür auf *Oxalursäure* $CO\begin{cases}NH_2\\NH\text{-}CO\text{-}COH.\end{cases}$ Wohlgetrocknete Oxalursäure wurde mit dem 3fachen Gewicht Phosphoroxychlorür im Oelbade auf 200° erhitzt bis sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelte. Die zurückbleibende weiſse Masse lieferte nach dem Lösen in Wasser, Filtriren, Abdampfen zur Trockne, Pressen, Lösen in siedendem Alkohol, Filtriren, Abdampfen zur Trockne und zweimaliger Krystallisation aus siedendem Wasser den Oxalylharnstoff. Derselbe ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und scheidet sich daraus in glänzenden Blättern von saurem Geschmack ab, läſst sich unverändert auf 200° erhitzen und giebt oberhalb dieser Temperatur ein weiſses Sublimat unter Entwicklung stechender, nach Cyansäure riechender Dämpfe und Hinterlassung von kohliger Masse. Seine Lösung giebt mit salpeters. Silber einen weiſsen pulverigen Niederschlag, trübt sich nicht durch essigs. Kalk, entwickelt beim Kochen mit Kali Ammoniak und giebt dann nach Uebersättigung mit Essigsäure mit Kalksalzen einen reichlichen Niederschlag.

B. Tollens und R. Wagner (4) haben gefunden, daſs sich bei gelinder Einwirkung von nicht zu verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure und bei nicht zu starkem Eindampfen im schwach erwärmten Wasserbade ein *Parabansäurehydrat* $C_3H_2N_2O_3 + H_2O$ in groſsen Krystallen bildet, während eine

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **67**, 247. — (2) Jahresber. f. 1872 707. — (3) Compt. rend. **77**, 1548; J. pr. Chem. [2] **8**, 408; Chem. Centr. 1874, 120. — (4) Ann. Chem. Pharm. **166**, 321.

heftig verlaufende Reaction und längeres Eindampfen die schönen breiten Nadeln der Parabansäure liefert. Das Parabansäurehydrat ist sehr beständig und verliert trocken auf 100° erhitzt kaum an Gewicht. Bei 150 bis 160° war nach längerer Zeit das Wasser ausgetrieben. Die röthliche wässerige Lösung der hinterbleibenden trockenen Masse gab nicht mehr grofse Hydratkrystalle, sondern die bekannten breiten Nadeln des Anhydrids. Das Parabansäurehydrat löst sich leichter in Wasser als das Anhydrid, wodurch es sich auf das Bestimmteste von der isomeren Oxalursäure unterscheidet. Seine Eigenschaften sind ähnlich denjenigen des von Ponomareff (1) synthetisch dargestellten Parabansäurehydrats.

N. Mentschutkin (2) hat *Salze der Parabansäure*, wiewohl unter etwas ungewöhnlichen Bedingungen erzielt. So wurde das *Kaliumsalz* $C_2HKN_2O_3$ als fein krystallinischer Niederschlag erhalten durch Versetzen einer Lösung von Parabansäure in absolutem Alkohol mit Kaliumäthylat. In Berührung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur liefert dasselbe rhombische Prismen von *oxalurs.* Kalium. Gleiches läfst sich vom *Natrium-* und *Ammoniumsalz* sagen. Letzteres zersetzt sich beim Erhitzen im trockenen Zustande im Luftbad vollständig in Ammoniak und Parabansäure; beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr in einer Ammoniakatmosphäre auf 100° wird es fast vollständig in das isomere *Oxaluramid* umgewandelt.

F. C. E. van Embden (3) hat im Anschlufs an Versuche von E. Mulder (4) den bei *Oxydation von Allantoïn* mittels Ferridcyankalium bei Gegenwart von Kali entstehenden Körper näher untersucht und *Allantoxansäure* $C_4N_3H_3O_4$ benannt. Diese bildet sich gemäfs der Gleichung $C_4N_4H_6O_3 + O = C_4N_3H_3O_4 + NH_3$. Zu einer Lösung von Allantoïn in Kalilauge wurde allmählich Ferridcyankalium gefügt, bis dessen Farbe nicht mehr verschwand. Durch schwaches Ansäuern der

(1) Jahresber. f. 1872, 706. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 196 (Corresp.). — (3) Ann. Chem. Pharm. 167, 39. — (4) Jahresber. f. 1871, 743.

Flüssigkeit mit Essigsäure entstand ein krystallinischer Niederschlag, welcher durch Abpressen, Digeriren mit wenig Wasser und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser die seideglänzenden weifsen, filzartig durcheinander liegenden Nadeln des *sauren allantoxans. Kaliums* $C_4N_3H_2KO_4$ lieferte, welches beim Trocknen über Schwefelsäure oder bei 100° kein Krystallwasser verlor. Aus der sauer reagirenden wässerigen Lösung fällt neutrales essigs. Blei einen anfangs gallertartigen, bald aber krystallinisch werdenden schweren weifsen Niederschlag, der sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels leicht löst und durch Ammoniak wieder gefällt wird. Basisch-essigs. Blei bewirkt einen ähnlichen Niederschlag, der ebenfalls in neutralem essigs. Blei löslich ist. Salpeters. Silber erzeugt einen weifsen Niederschlag, leicht löslich in Essigsäure und in Ammoniak. Mit Barytwasser entsteht ein weifser gallertartiger Niederschlag, unlöslich in kaltem und heifsem Wasser, leicht löslich in Essigsäure. *Neutrales allantoxans. Blei* $C_4N_3HPbO_4$ wurde durch Fällung der Lösung des sauren Kaliumsalzes mit neutralem essigs. Blei dargestellt; es verlor bei 100° nicht an Gewicht. In entsprechender Weise wurde ein *Silbersalz* $C_4N_3H_2AgO_4$ erhalten. Das durch Fällung des Kaliumsalzes mit Barytwasser erhaltene *Baryumsalz* $C_4N_3HBaO_4$ verwandelte sich beim Trocknen über Schwefelsäure in ein braunes Pulver. Die sonach zweibasische *Allantoxansäure* zersetzt sich im freien Zustande auch bei gewöhnlicher Temperatur leicht unter Entwicklung von Kohlensäure.

Bringt man nach F. Wurtz (1) Jod zu in Wasser suspendirter *Harnsäure*, so verschwindet ersteres allmählich, rascher beim Erwärmen, und unter den Zersetzungsproducten wurde *Alloxan* neben Jodwasserstoff festgestellt und wird Harnstoff vermuthet.

E. Mulder (2) hat eine der Harnsäure isomere Säure, die *Isoharnsäure*, dargestellt. Eine concentrirte kochende Lösung

(1) Compt. rend. **77**, 1548. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1233.

von Alloxantin wurde mit einer Cyanamidlösung gemischt und stark gekocht, wodurch sich die neue Säure als schweres Pulver absetzte. Die Lösung in verdünnter Potaschelauge wird durch Salzsäure gallertartig gefällt, doch wurde der Niederschlag beim Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure nicht krystallinisch, wie es bei der Harnsäure der Fall ist. Die gleiche Lösung giebt mit Silbernitrat sogleich einen schwarzen Niederschlag wie Harnsäure. Isoharnsäure besitzt wie Harnsäure eine schwach saure Reaction nach dem Kochen mit Wasser, worin sie wie Harnsäure beinahe unlöslich ist.

E. Mulder (1) macht einige kleine Bemerkungen über *Alloxansilber*, über Reduction von *Alloxan* und *Parabansäure* mit Jodwasserstoff, über Oxydation von *Mycomelinsäure*, über Reaction auf *Alloxantin* und *Dialursäure*.

E. Mulder (2) hat eine warme wässerige Lösung von Dialursäure, welche durch Zinnchlorid aus Alloxan bereitet worden war, mit Harnstoff versetzt und unter Luftabschlufs stehen gelassen. Es schieden sich sternförmige Krystalle aus, welche nach dem Trocknen im Exsiccator die Zusammensetzung des *dialurs. Harnstoffs* $C_4N_2H_4O_4 . CH_4N_2O$ zeigten. Derselbe ist wenig auflöslich in Wasser, die Lösung reagirt sauer und giebt eine schön blaue Färbung mit Ferridchlorid und Ammoniak. Er läfst sich unzersetzt aufbewahren, beim Erhitzen auf ungefähr 160° wird Wasser frei und die Masse roth gefärbt, doch keine Harnsäure gebildet.

E. Mulder (3) erhielt unter dem Exsiccator aus einer Mischung der wässerigen Lösungen gleicher Gew.-Th. Alloxan und Harnstoff schön sternförmige farblose Krystalle einer neuen Verbindung, der *Alluransäure*, welche frei von Krystallwasser vielleicht die Formel $C_5N_4H_4O_4 (= C_5N_4H_6O_5 - H_2O)$ besitzt und in warmem Wasser ziemlich auflöslich ist. Dieselbe reagirt schwach sauer. Sie giebt mit Ferrosulfat und Ammoniak keine

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1014, 1015. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1010. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1011.

Reaction wie Alloxan, beim Stehen mit Ammoniak keine Mycomelinsäure wie dieses, auch nicht die Murexidreaction. Die Lösung in Wasser kann gekocht werden ohne dafs Zersetzung einzutreten scheint. Sie wird nicht niedergeschlagen durch Silbernitrat, jedoch nach Hinzufügung von etwas Ammoniak, worin der Niederschlag auflöslich ist; bei längerem Stehen unter Abschlufs von Licht krystallisirt das *Silbersalz* $C_5H_5AgN_4O_5$ + (0 bis 1 Mol.) H_2O. Bleizucker giebt keine Fällung, dagegen Bleiessig, Mercuridnitrat und Baryt. Die Säure macht aus kohlensauren Alkalien keine Kohlensäure frei, ihre verdünnte alkalische Auflösung wird durch Salzsäure niedergeschlagen. Erhitzen mit Barytwasser macht Ammoniak frei unter Bildung von Baryumcarbonat. Beim Versuch der Darstellung des Bleisalzes setzte sich die Alluransäure wahrscheinlich in Alloxansäure um. Alluransäure giebt auch mit Jodwasserstoffwasser Hydantoïn wie Alloxansäure.

W. Heintz (1) ist es in keinem Falle mannigfaltigster Versuche gelungen, auf dem von Ihm (2) früher angegebenen und nach einem Versuch in einer auswärtigen Fabrik erschlossenen Weg die Diäthylidenlactamidsäure zu erzeugen. Dagegen hat Heintz Salze der Diäthylidenmilchsäure untersucht und ihr Verhalten zur salpetrigen Säure erforscht. *Saures diäthylidenlactamids. Ammoniak* $C_6H_{10}(NH_4)NO_4$ entsteht beim Eindampfen einer mit Ammoniak übersättigten Lösung der Säure. Der farblose Syrup setzt bald nadelförmige Krystalle ab. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man kleine rechtwinkelige Täfelchen; enthielt der Alkohol Aether, so sind die Krystalle oft nadelförmig. In Wasser sind sie leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich. *Diäthylidenlactamids. Baryt* konnte nicht in Krystallen dargestellt werden. Das *diäthylidenlactamids. Zink* $C_6H_9ZnNO_4$ wird durch Kochen der Säure mit basisch-kohlens. Zink und viel Wasser erhalten in farblosen mikroskopischen quadratischen Täfelchen, die in

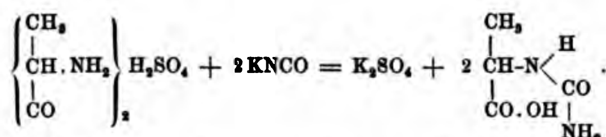
(1) Ann. Chem. Pharm. **165**, 44. — (2) Jahresber. f. 1871, 750.

Wasser schwer, in Salzsäure leicht löslich sind. Zur Darstellung des *diäthylidenlactamids. Cadmiums* dampft man die durch Kochen einer verdünnten Lösung der Säure mit kohlens. Cadmium erhaltene neutrale klare Lösung im Wasserbade zur vollkommenen Trockne ein und zieht die noch heiſse Masse mehrfach mit kochendem Wasser aus. Die ausgepreſste an der Luft getrocknete Masse ist das reine Cadmiumsalz, muſs aber etwas mehr Wasser enthalten als die durch Kochen der concentrirten kalt bereiteten Lösung sich ausscheidenden nadelförmigen Krystalle. Das *diäthylidenlactamids. Blei* erhält man in reinem Zustande, wenn man entweder Bleioxydhydrat in der Säurelösung bis zur sehr schwach alkalischen Reaction auflöst und die Auflösung verdunsten läſst, oder wenn man die mit Bleioxyd übersättigte Lösung mit Kohlensäure fällt und das Filtrat mit Essigsäure schwach sauer macht. Dampft man ein und fügt heiſsen Alkohol vorsichtig zu, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in weiſsen Krusten aus. Das *diäthylidenlactamids. Silber* fällt in Form eines weiſsen Pulvers nieder beim Versetzen der Lösung eines diäthylidenlactamids. Salzes mit salpeters. Silber. Entsteht dasselbe in verdünnter warmer Lösung durch allmähliches Erkalten, so scheidet es sich in kleinen rhombischen Krystallen aus. Es ist wasserfrei und verpufft schwach beim Erhitzen. — *Salzs. Diäthylenlactamidsäure.* Löst man die Säure in rauchender Salzsäure und läſst im Vacuum verdunsten, so entsteht eine dicke syrupartige Masse, welche sich in einem Minimum vollkommen absoluten Alkohols klar löst und durch absoluten Aether in Gestalt einer Flüssigkeit wieder ausgefällt wird. Läſst man eine concentrirte wässerige Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so bilden sich in der syrupartigen Masse allmählich kleine rhombische mikroskopische flache Nadeln. Die Verbindung besteht aus 1 Mol. Salzsäure und 2 Mol. Diäthylidenlactamidsäure. *Salpeters. Diäthylidenlactamidsäure.* Die Lösung von Diäthylidenlactamidsäure in Salpetersäure hinterläſst nach dem Verdunsten über Aetznatron einen farblosen dicken Syrup, der in absolutem Alkohol sehr leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch Aether gefällt

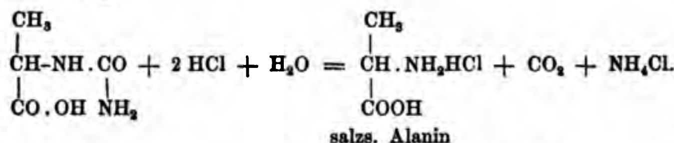
wird; bei Anwendung vollkommen wasserfreien Alkohols und Aethers scheiden sich halbkugelförmige Körner aus. Die Verbindung wurde nicht analysirt. — Fügt man der warmen Lösung von Diäthylidenlactamidsäure in Salpetersäure unter steter Bewegung möglichst vom Wasser befreite salpetrigs. Kalkerde zu bis die Flüssigkeit grün bleibt, verdünnt und erhitzt anhaltend gelinde, sättigt mit Kalk und verdunstet zur Trockne, so löst sich der Rückstand fast ganz in Alkohol und es fällt dann Zusatz von Aether einen flockigen Niederschlag, der zumeist aus *nitrosodiäthylidenlactamids. Kalk* $C_6H_8CaN_2O_5 + 3\,H_2O$ besteht, welches Salz durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten wird. Wird die wässerige Lösung desselben mit der zur Zersetzung gerade erforderlichen Menge Oxalsäure versetzt, so erhält man durch Verdunsten des Filtrats die *Nitrosodiäthylidenlactaminsäure* in farblosen Krystallen, die in Wasser sehr leicht löslich sind und aus der alkoholischen Lösung durch Aether nicht gefällt werden. Ihre Lösung zeigt auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriol die bekannte Reaction der höheren Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

Fr. Urech (1) hat durch Synthese die *Lacturaminsäure* und durch Spaltung der letzteren bei Einwirkung erhöhter Temperatur den *Lactylharnstoff* erhalten. Eine wässerige Lösung von *Alanin*sulfat wurde mit einem geringen Ueberschufs von Kalium*cyanat* erwärmt, die Flüssigkeit mit viel Alkohol versetzt, vom Kaliumsulfat abfiltrirt und verdunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle der *Lacturaminsäure* $C_4H_8N_2O_3$ wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol gereinigt. Diese Säure bildet weifse krystallinische Massen von undeutlichen Formen, löst sich nicht leicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, gar nicht in Aether und schmilzt bei 155° unter Zersetzung. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung

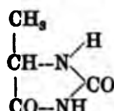
(1) Ann. Chem. Pharm. **165**, 99.



Das durch Sättigen der Säurelösung mit Kupfercarbonat erhaltene *Kupferlacturaminat* trocknet unter dem Exsiccator zu einer amorphen smaragdgrünen Masse ein. Das *Bleilacturaminat* $(C_4H_7N_2O_3)_2Pb + 2H_2O$ scheidet sich in farblosen Krusten aus, wenn die Säurelösung mit überschüssigem Bleicarbonat kochend gesättigt und das Filtrat langsam eingedunstet wird. Das *Silberlacturaminat* erhält man nach dem Vermischen einer genau mit Natron neutralisirten nicht zu verdünnten Lösung von Lacturaminsäure mit Silbernitrat allmählich in doppelkeulenförmig oder zu Büscheln verwaschsenen krystallwasserfreien Nadeln. Die Lacturaminsäure spaltet sich beim Erhitzen mit starker Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° gemäfs der Gleichung



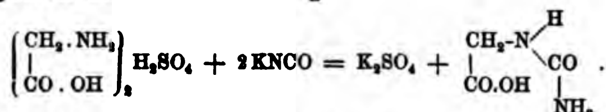
Die Lacturaminsäure zersetzt sich bei allmählichem Erhitzen im Oelbad bis auf 140° unter Abspaltung von Wasser ganz wie die Acetonyluraminsäure, indem sie in das nächste Homologe des Hydantoïns, in den *Lactylharnstoff*



übergeht. Es hinterbleibt im Kölbchen eine zähe hellgelbe Flüssigkeit, welche erst nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt, sofort aber wenn etwas Wasser hinzugefügt wird. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol läfst sich der neue Körper leicht rein in blumenkohlartigen Warzen und Krusten von bitterlichem Geschmack erhalten, welche sich in Wasser leicht,

in Alkohol ziemlich reichlich, in Aether nicht lösen, bei 125° schmelzen und deren Lösung sich gegen Lackmus indifferent verhält.

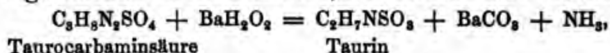
J. Wislicenus (1) hatte vor der eben besprochenen Arbeit sich durch einen entsprechenden Versuch überzeugt von der Bildung der *Hydantoïnsäure* durch Einwirkung von *Cyansäure auf Glycocoll* nach der Gleichung



E. Salkowski (2) hat in Fortsetzung Seiner (3) Untersuchungen über das Verhalten des Taurins im thierischen Organismus weiter beobachtet, dafs doch nur ein kleiner Theil des Taurins wieder ausgeschieden wird, der gröfsere Theil geht in *Taurocarbaminsäure* $C_3H_8N_2SO_4$ über, welche entstanden gedacht werden mufs durch Addition der Carbaminsäure zu Taurin unter Austritt von Wasser. Zur Darstellung derselben wird der Harn mit Bleiessig genau ausgefällt, nach 24stündigem Stehen filtrirt, durch H_2S entbleit, eingedampft, dieses Verfahren, wenn erforderlich, mehrmals wiederholt und die stark eingedampfte Flüssigkeit mit absolutem Alkohol ausgefällt. Der Niederschlag wird in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und das Verfahren der Fällung durch Alkohol mehrmals wiederholt. Das dabei resultirende rohe Natron- (beziehungsweise Kali- und Kalk-) Salz wird in wässeriger Lösung mit Schwefelsäure und Alkohol versetzt und durch Verdunsten des letzteren bei niedriger Temperatur die Säure als stark saurer Syrup erhalten. Durch genaues Ausfällen mit Baryt wird die überschüssige Schwefelsäure, durch Behandeln mit kohlens. Silber die Salzsäure, durch Schwefelwasserstoff ein Ueberschufs von Silber entfernt. Aus dem eingedampften Filtrat scheidet sich die Säure allmählich in krümlichen Massen aus, die abgeprefst

(1) Ann. Chem. Pharm. **165**, 108. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 744. — (3) Jahresber. f. 1872, 823.

und umkrystallisirt werden. Die Säure bildet glänzende quadratische Blättchen, ist wasserfrei, in feuchter Luft etwas hygroskopisch, leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich. Das *Baryt*salz krystallisirt wasserfrei aus heifsem Alkohol in kleinen stark glänzenden rhombischen Tafeln, die zu Krystalldrusen vereinigt sind. Das *Silber*salz bildet lange strahlige Krystallbüschel. Durch mehrstündige Behandlung mit heifs gesättigtem Barytwasser bei 130 bis 140° spaltet sich die Säure geradeauf in Kohlensäure, Ammoniak und Taurin :



$$\underset{\text{Taurocarbaminsäure}}{C_3H_8N_2SO_4} + BaH_2O_2 = \underset{\text{Taurin}}{C_2H_7NSO_3} + BaCO_3 + NH_3,$$

wobei auch nicht spurweise eine Abspaltung von Schwefelsäure stattfindet.

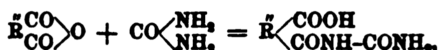
E. Salkowski (1) hat auch die *Synthese der Taurocarbaminsäure* bewerkstelligt in einer der von Wislicenus (2) beschriebenen Bildung der Hydantoïnsäure entsprechenden Weise. Dampft man die gemischte Lösung gleicher Moleküle *Taurin* und Kalium*cyanat* in Wasser zur Syrupdicke ab, so erhält man beim Erkalten eine feste Krystallmasse, die überwiegend aus *taurocarbamins.* Kali besteht. Schüttelt man die concentrirte wässerige Lösung dieses Salzes mit absolutem Alkohol, so trübt sich die Flüssigkeit gleichmäfsig und wandelt sich in wenigen Minuten in einen Brei von Krystallnadeln um. Zur Darstellung der Säure wird die wässerige Lösung des Kaliumsalzes mit der entsprechenden Menge SO_4H_2 und Alkohol versetzt. Beim Verdunsten des alkoholischen Auszugs krystallisirt die Säure sofort aus und ist durch Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol von anhängendem schwefels. Kali und etwaigen Spuren von Taurin zu befreien. Die Ausbeute kommt der theoretischen Menge sehr nahe. Diese synthetische Säure zeigt dasselbe Verhalten wie die natürlich vorkommende. Hinsichtlich der Constitution der Taurocarbaminsäure oder besser vielleicht *Uramidoïsäthionsäure* berichtigt E. Salkowski (3)

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1191. — (2) Dieser Bericht S. 759. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1312.

die von Ihm ursprünglich aufgestellte Formel in die von H. Huppert (1) gegebene $\begin{matrix} CH_2\text{-}NH.CO.NH_2 \\ CH_2.SO_2OH \end{matrix}$.

Um Methylhydantoïnsäure synthetisch darzustellen hat H. Huppert (2) Sarkosin mit Harnstoff geschmolzen. Beide vereinigen sich, aber es bildet sich dabei die um H_2O ärmere Verbindung *Methylhydantoïn* $\left.\begin{matrix} CH_2\text{-}(CH_3)N \\ | \\ CO\text{-}HN \end{matrix}\right\rangle CO$, welches mit dem neben Sarkosin beim Kochen von Kreatin oder Kreatinin mit Barythydrat erhaltenen Körper identisch ist. — Bei dieser Gelegenheit bemerkt Huppert, dafs die Fähigkeit der Amidosäuren, sich mit Harnstoff oder Cyansäure zu der Hydantoïnsäure oder dem Hydantoïn entsprechenden Substanzen zu vereinigen, eine allgemeine zu sein scheine. Durch Schmelzen von *Leucin mit Harnstoff* habe Sein Assistent Fr. Hofmeister eine in Nadeln krystallisirende Verbindung erhalten, welche *Uramidocapronsäure* sein dürfte.

Nach Beobachtungen von W. H. Pike (3) findet bei der Einwirkung von Anhydriden zweibasischer Säuren auf Harnstoff stets eine Neubildung statt im Sinne der Gleichung :



$$\overset{''}{R}\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>\!O + CO\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} = \overset{''}{R}\!<\!\begin{matrix} COOH \\ CONH\text{-}CONH_2 \end{matrix},$$

wodurch also *Homologe der Oxalursäure* entstehen. Es wurden auf diesem Wege folgende Körper gewonnen. *Succincarbaminsäure* $\begin{matrix} CH_2\text{-}CONH\text{-}CO\text{-}NH_2 \\ | \\ CH_2\text{-}COOH \end{matrix}$. Werden äquivalente Mengen von Bernsteinsäureanhydrid und Harnstoff auf 120 bis 130° erhitzt, so schmelzen beide zu einer öligen Flüssigkeit, welche nach wenigen Minuten plötzlich erstarrt. Nach dem Waschen mit Alkohol zur Entfernung unverbrauchten Anhydrids und dem einmaligen Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die voll-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1280. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1278. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1104; Chem. News 28, 178.

kommen reine Säure. Dieselbe krystallisirt in kleinen glänzenden Schuppen, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, in Eisessig und heifsem Wasser ziemlich löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in jedem Verhältnifs, fällt aber auf Zusatz von Wasser sofort unverändert wieder aus. Sie bildet mit fixen Alkalien und Ammoniak lösliche Salze. Die Salze der schweren Metalle wie von Quecksilber und Silber sind unlöslich. Die Krystalle schmelzen beim längeren Erhitzen auf 195° unter vollständiger Zersetzung, bei schnellem Erhitzen bei 203 bis 205°. *Succinsulfocarbaminsäure* $\begin{array}{l} CH_2\text{-}COOH \\ | \\ CH_2\text{-}CONH\text{-}CS\text{-}NH_2 \end{array}$ wurde durch Zusammenschmelzen von Sulfoharnstoff mit Bernsteinsäureanhydrid bei 140°, Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Eisessig oder Wasser rein erhalten. Sie bildet ein gelbliches aus Krystallschüppchen bestehendes Pulver von der Succincarbaminsäure ähnlichen Eigenschaften. Sie schmilzt bei 210·5 bis 211°. Beim Kochen ihrer alkalischen Lösung spaltet sie sich in Bernsteinsäure und Sulfoharnstoff, der sofort weiter zerfällt. Die Isolirung von Entschweflungsproducten ist bisher nicht gelungen. — Die Addition von *Citraconsäureanhydrid* und *Harnstoff* ist bis jetzt nicht gelungen. Beim Erhitzen beider spaltet sich schon bei 115° Kohlensäure ab und es entsteht *Citraconamid.* Dagegen liefert Citraconsäureanhydrid mit Sulfoharnstoff beim Erhitzen auf 130° die *Citraconsulfocarbaminsäure* $C_3H_4\left\langle\begin{array}{l}COOH\\CONH\text{-}CSNH_2\end{array}\right.$, welche nach dem Waschen des Rohproducts mit und Umkrystallisiren aus Wasser ein weifses krystallinisches Pulver bildet, welches in seinen Eigenschaften der Succincarbaminsäure nahe steht und unter Zersetzung bei 222 bis 223° schmilzt. — *Lactid* wurde mit *Harnstoff* und ebenso mit *Sulfoharnstoff* vergeblich behandelt, unter Abspaltung von Kohlensäure bziehungsweise Kohlenoxysulfid entstand *Lactamid.* — Bei der Erwärmung von *Bernsteinsäureanhydrid* mit *Sulfocarbanilid* trat statt einer Addition eine Spaltung des Sulfocarbanilids in Phenylsenföl und Anilin ein, auf welches das Anhydrid dann in bekannter Weise wirkte.

Auf Veranlassung und im Anschluſs an eine frühere vorläufige Mittheilung von A. Claus (1) hat König (2) die Einwirkung von *Salpeteräther auf Sulfoharnstoff* und *Schwefelcyanammonium* näher untersucht. Es wird wirklich der Sulfoharnstoff durch Salpeteräther in Schwefelcyanammonium rückverwandelt. Danach erfolgt für beide Substanzen die Reaction in der nämlichen Weise. Neben Stickoxyd und Stickstoff, die in Strömen entweichen, scheidet sich als Hauptproduct ein gelbrother flockiger Niederschlag aus, der nach dem Auskochen mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, welch letzterer jedoch keinen Schwefel auszieht, ein gelbes Pulver darstellt, das im Wesentlichen alle Eigenschaften des sogenannten *Pseudosulfocyans* besitzt. Die Analysen der bei verschiedenen Versuchen erhaltenen Substanz zeigen unter einander bemerkliche Unterschiede und stimmen nur wenig mit der meist angenommenen Formel des Pseudosulfocyans $C_3N_3HS_3$ überein. — Verwendet man Salpetersäure haltenden Salpeteräther, so erhält man anfangs ein farbloses Krystallpulver, welches im Wesentlichen aus *salpeters.* Sulfoharnstoff besteht. Für die Zersetzung des Schwefelcyanammoniums hat die Gegenwart der Salpetersäure keinen Einfluſs. — Ferner läſst sich Reynolds' (3) Verfahren der Ueberführung von *Schwefelcyanammonium in Sulfoharnstoff* bedeutend vereinfachen, insofern man ersteres nicht in festem trockenem Zustande darzustellen braucht. Sobald in dem nach der Millon'schen (4) Vorschrift bereiteten Gemisch von Alkohol, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff der letztere gelöst ist, was durch schwaches Erwärmen beschleunigt wird, dampft man bis zu der Concentration ein, bei welcher etwa Schwefelcyanammonium auskrystallisiren würde, und erhitzt schnell über freiem Feuer bis die braun gewordene Masse fein blassig aufschäumt und sich weiſse Dämpfe zu entwickeln beginnen. Gieſst man sofort in die heiſse Masse kaltes Wasser, so lange noch

(1) In der im Jahresber. f. 1871, 784, (2) angeführten Abhandlung. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 786. — (3) Jahresber. f. 1869, 644. — (4) Jahresber. f. 1860, 287.

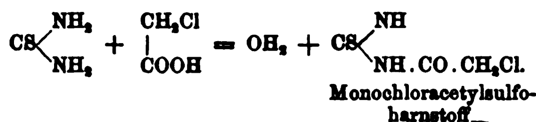
ein Aufbrausen dabei stattfindet, so erhält man nach dem vollständigen Erkalten eine äufserst reichliche Ausscheidung der schönen seideglänzenden Krystalle des unreinen Sulfoharnstoffs, die am besten mit kaltem Alkohol abgespült und aus Wasser umkrystallisirt werden. Die Rhodanammonium haltende Mutterlauge wird durch erneutes rasches Eindampfen in neue Mengen von Sulfoharnstoff verwandelt. — Dehnt man das Eindampfen von Schwefelcyanammoniumlösungen über die eben beschriebene Grenze aus oder *erhitzt* man geschmolzenen *Sulfoharnstoff* über freiem Feuer stärker aber nicht bis zum Trockenwerden, so erhält man eine Reihe schwefelhaltiger, zwischen Sulfoharnstoff und Melam stehender Verbindungen, deren weitere Untersuchung Claus in Aussicht stellt.

M. Nencki (1) erhielt durch Versetzen einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von *Sulfoharnstoff* mit der äquivalenten Menge von *Cyanquecksilber*lösung einen krystallinischen Niederschlag des Doppelsalzes $CSN_2H_4C_2N_2Hg$. Der in kaltem Wasser nur wenig lösliche Körper giebt beim Erwärmen der wässerigen Lösung einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber und zugleich tritt der Geruch nach Blausäure auf. Wird die wässerige Lösung des Salzes bis zur vollständigen Entschwefelung gekocht, so erhält man nach dem Verdunsten des Filtrats glänzende prismatische Krystalle von *Dicyandiamid*, das von J. Haag (2) aufgefunden und von A. W. Hofmann (3) als Entschweflungsproduct des Sulfoharnstoffs erkannt wurde. Die Zersetzung der Cyanquecksilberverbindung erfolgt demnach nach der Gleichung $CSN_2H_4N_2Hg = CN_2H_2 + 2(CNH) + HgS$ und das so entstandene Cyanamid geht dann durch Polymerisation in Dicyandiamid über. — Sulfoharnstoff wird von Essigsäureanhydrid bei gelindem Erwärmen leicht gelöst. Beim Erkalten der heifsen Lösung entsteht eine gelbe krystallinische Masse, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 598. — (2) Jahresber. f. 1862, 356. — (3) Jahresber. f. 1869, 649.

aus heifsem Wasser zuletzt farblose Prismen liefert von *monoacetylirtem Sulfoharnstoff* $CS(C_2H_3O)H_3N_2$. Dieser löst sich auch leicht in Alkohol, weniger in Aether, schmilzt bei 11·5° (uncorr.). Die neutral reagirende wässerige Lösung giebt mit Platinchlorid ein krystallinisches schwer lösliches Doppelsalz $CS(C_2H_3O)H_3N_2$, 2 HCl, $PtCl_4$. — Auch den *Chloracetylsulfoharnstoff* hat Nencki unabhängig von Maly (1) und von Volhard (1) dargestellt.

R. Maly (2) hat wie er meinte Monochloracetylsulfoharnstoff, wie aber Volhard (siehe S. 767) zeigte *salzs. Glycolylsulfoharnstoff* und aus diesem den Glycolylsulfoharnstoff oder das *Sulfhydantoïn* dargestellt. Trägt man in geschmolzene Monochloressigsäure gepulvertes Sulfocarbamid (3) in kleinen Portionen ein, so bleibt durch die frei werdende Wärme die Masse flüssig, bis nahe 1 Mol. Schwefelharnstoff auf 1 Mol. Monochloressigsäure kommt, wo nunmehr selbst bei gelindem Erwärmen von aufsen das Ganze zu einem Krystallkuchen erstarrt. Durch Zerreiben mit wenig Alkohol, Abpressen und Abkühlung der wässerigen Lösung erhält man reichliche fast weifse Krystalle, die durch Thierkohle vollständig entfärbt werden. Oder man fällt die wässerige Lösung des Rohproducts durch starken Alkohol, der die braunen Nebenproducte gelöst enthält. Der so erhaltene, von Maly für Monochloracetylsulfoharnstoff gehaltene Körper sollte sich nach der Gleichung bilden :



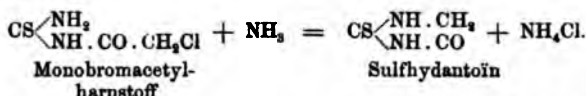
$$CS\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{matrix} = OH_2 + CS\begin{matrix} NH \\ NH.CO.CH_2Cl. \end{matrix}$$

Monochloracetylsulfoharnstoff.

Er ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether kaum löslich und schmilzt nicht unzersetzt. Die wässerige Lösung giebt mit Silbersalpeter einen weifsen Niederschlag, der sich in

(1) Siehe die beiden nächstfolgenden Artikel. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **67**, 244; Ann. Chem. Pharm. **168**, 133. — (3) Reynolds, Jahresber. f. 1869, 644.

Ammoniak erst beim Erwärmen löst; Bleiacetat giebt keine Fällung; setzt man aber Kalilauge zu und kocht, so scheidet sich langsam Schwefelblei ab. Sublimat fällt nichts; bei Gegenwart von Aetzkali aber bildet sich viel Schwefelquecksilber. Kochen mit Quecksilberoxyd allein löst den Schwefel nicht aus der Verbindung aus, während diefs aus der Muttersubstanz dem Sulfocarbamid leicht gelingt unter Bildung von Dicyandiamid (1). Beim Erwärmen mit mäfsig starker Salpetersäure entsteht in der Flüssigkeit Salzsäure und Schwefelsäure. — Versetzt man die warme Lösung des vermeintlichen Chloracetylsulfoharnstoffs, des salzs. Glycolylsulfoharnstoffs, mit Ammoniak oder Barytwasser, so scheiden sich reichlich glänzende dünne Prismen von *Glycolylsulfoharnstoff* oder *Sulfhydantoïn* aus, gebildet nach der Gleichung



$$CS{<}^{NH_2}_{NH.CO.CH_2Cl} + NH_3 = CS{<}^{NH.CH_2}_{NH.CO} + NH_4Cl.$$

Monobromacetylharnstoff — Sulfhydantoïn

Man kann auch unmittelbar das Product der Einwirkung der Monochloressigsäure auf Schwefelharnstoff verwenden und erhält noch reichlichere Ausbeute. Das Sulfhydantoïn löst sich leicht in heifsem, wenig in kaltem Wasser, fast nicht in Alkohol oder Aether und schmilzt nicht unzersetzt. Gegen Aetzkali und Sublimatlösung verhält es sich wie die vorige Substanz. Der Versuch der Entschwefelung durch anhaltendes Kochen mit Silberoxyd gab kein glattes Resultat. Auch der Versuch der Darstellung eines geschwefelten Xanthins durch Einwirkung von Cyan [Sulfhydantoïn + 2 CN = (Xanthin + S — O)] gelang nicht. Auch konnte durch Erhitzen mit starkem Barytwasser kein sulfhydantoïns. Baryum erhalten werden. Mit Metallen giebt das Sulfhydantoïn theils schwerlösliche, theils krystallisirbare Verbindungen, die nicht weiter untersucht wurden.

J. Volhard (2) hat Sich mit dem gleichen Gegenstand

(1) A. W. Hofmann, Jahresber. f. 1869, 649. — (2) Ann. Chem. Pharm. **167**, 383.

beschäftigt, erhielt aber ein wesentlich anderes Resultat als es Maly in obigen Formeln auf S. 765 u. 766 ausgedrückt hat. Beim gelinden Erwärmen einer Mischung von Monochloressigsäure und Sulfoharnstoff im Verhältniſs ihrer Molekulargewichte bildete sich kein Monochloracetylsulfoharnstoff. Unter heftiger Reaction entsteht *salzsaurer Glycolylsulfoharnstoff*, welcher die nämliche Zusammensetzung hat wie sie dem Chloracetylsulfoharnstoff zukommen würde, aber mit Schwefelsäure in der Kälte unter Aufbrausen Chlorwasserstoff entwickelt und in wässeriger Lösung mit Salpetersäure und Silberlösung den ganzen Chlorgehalt als Chlorsilber fallen läſst. Beim langsamen Abkühlen oder Verdunsten einer wässerigen Lösung schieſst er in schönen wohlausgebildeten Prismen an. Mit Platinchlorid liefert er ein in spieſsigen Blättchen krystallisirendes Salz $2(C_3H_4N_2OS, HCl)PtCl_4$, auch mit Goldchlorid bildet er ein krystallinisches Doppelsalz. Aus der wässerigen Lösung fällen lösliche caustische oder kohlensaure Basen in der Kälte den *Glycolylsulfoharnstoff* $C_3H_4N_2OS$, der aus heiſsem Wasser oder verdünntem Weingeist in langen glänzenden Nadeln krystallisirt und in Salzsäure gelöst wieder das salzs. Salz bildet, aus welchem er abgeschieden wurde. Der Glycolylsulfoharnstoff wird durch Kochen seiner Lösung mit Blei oder Quecksilberoxyd nicht entschwefelt, schwierig auch durch Jod, leicht durch Brom, sehr leicht durch Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Ammoniak, und behält sich Volhard das Studium der Entschweflungsproducte vor. — Wendet man bei obiger Reaction auf 1 Mol. Sulfoharnstoff 2 Mol. Chloressigsäure an, so erhält man das salzs. Salz einer weniger basischen Verbindung, welches aus stark salzsaurer Lösung in groſsen wasserhellen glänzenden rhombischen Tafeln krystallisirt und schon durch Wasser unter Abscheidung der krystallinischen, in kaltem und warmem Wasser kaum auflöslichen Base zersetzt wird. — Maly (1) tritt der Auffassung Seines

(1) Ann. Chem. Pharm. 168, 138; siehe auch diesen Bericht S. 765.

vermeintlichen Chloracetylsulfoharnstoffs als salzs. Glycolylsulfoharnstoff bei.

W e i t h (1) hat die *Entschwefelung des Diphenylsulfoharnstoffs* durch Quecksilberoxyd ausgeführt. In Benzollösung bildete sich unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff *Diphenylcyanamid* $C\genfrac{}{}{0pt}{}{=N\,.\,C_6H_5}{=N\,.\,C_6H_5}$. Letzteres wird durch Verdunsten des Benzols als anfangs syrupartige später feste Masse erhalten, die allmählich, wahrscheinlich unter Polymerisirung, krystallinisch wird. Mit Chlorwasserstoff bildet sich $C_{13}H_{10}N_2$, HCl. Durch Aufnahme von Wasser geht das Diphenylcyanamid in *Carbanilid* (Diphenylharnstoff) über. Anilin vereinigt sich schon in der Kälte mit dem Diphenylcyanamid unter beträchtlicher Erwärmung zu α-Triphenylguanidin. Schwefelwasserstoff addirt sich zu dem Diphenylcyanamid unter Bildung von Sulfocarbanilid. Aufserdem entstehen durch weitere Einwirkung Schwefelkohlenstoff, Anilin und α-Triphenylguanidin. — Auch für das *Cyanamid* hält W e i t h die entsprechende Structurformel $C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{=NH}$ für höchst wahrscheinlich.

W. H. P i k e (2) hat den *Benzoylsulfoharnstoff* $C_6H_5.CO.NH.CS.NH_2$ dargestellt. 2 Mol. Sulfoharnstoff lösen sich beim allmählichen Erwärmen in 1 Mol. Benzoylchlorid zu einem gelben Brei, welcher bei 120° erstarrt. Durch Krystallisiren aus Alkohol erhält man den Benzoylsulfoharnstoff in schön glänzenden farblosen Nadeln. Derselbe schmilzt bei 169 bis 170° (uncorr.), schmeckt aufserordentlich bitter, ist bedeutend löslich in Aether und Alkohol, nur schwierig in Wasser und bildet ein in Wasser unlösliches krystallinisches *Platinsalz*. Es ist P i k e (3) nicht gelungen, durch Entschwefelung mittels Bleioxyd in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Anilin oder Ammoniak aus dem Benzoylsulfoharnstoff nahe stehende

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1398. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 755. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1107.

Producte zu erhalten. Eine in der ersteren Abhandlung erwähnte Base erwies sich als Guanidin, welches sich gleichzeitig mit Benzoësäure gebildet hatte.

Nach Weith (1) liefert auch (2) *Sulfocarbnaphtalid* beim Erhitzen mit Kupferpulver unter andern ein Nitril und zwar *α-Cyannaphtalin.* Letzteres wurde durch Salzsäure von mitgebildetem Naphtylamin befreit und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Die daraus durch Verseifen gewonnene α-Naphtolsäure hatte den richtigen Schmelzpunkt 161°, ihr Calciumsalz die Formel $(C_{11}H_7O_2)_2Ca + 2 H_2O$.

B. Rathke (3) hat die Einwirkung von Amiden auf $CSCl_4$ und $CSCl_2$ untersucht. Löst man Perchlormethylmercaptan in Aether und fügt tropfenweise unter Kühlung Anilin hinzu bis Entfärbung eingetreten ist, so findet folgende Umsetzung statt:

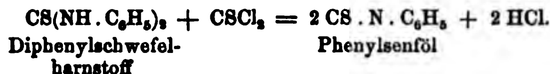


$$CCl_3 . SCl + 2 NH_2 . C_6H_5 = CCl_3 . S . NH . C_6H_5 + NH_2 . C_6H_5, HCl.$$

Trennt man die ätherische Lösung von dem salzs. Anilin durch Filtriren oder durch Schütteln mit Wasser und läſst den Aether verdunsten, so hinterbleibt eine hell braungelbe ölige Flüssigkeit von starkem unangenehmem Geruch, welche sich allmählich an der Luft dunkler färbt und bereits bei der Temperatur des Wasserbads zersetzt wird, indem Ströme von Chlorwasserstoffgas entweichen, starker Geruch nach Phenylsenföl auftritt und schlieſslich Verkohlung stattfindet. Ein wohlcharakterisirtes Derivat erhält man durch Zufügung von alkoholischem Kali oder Ammoniak zu der ursprünglichen ätherischen Lösung, Schütteln mit Wasser und Verdunsten der abgehobenen ätherischen Schicht, wobei eine krystallisirte Verbindung zurückbleibt, welche von den beigemengten schmierigen Nebenproducten gereinigt wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol und Lösen der verfilzten Nädelchen in Aether, der beim Verdunsten ziemlich groſse wohlausgebildete Prismen hinterläſst, die meist noch einen Stich in's Bräunliche zeigen und am Licht sich stär-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 967 (Corresp.). — (2) Vgl. diesen Bericht S. 786. — (3) Ann. Chem. Pharm. 167, 211.

ker färben. Die neue Verbindung hat die Constitution $CHCl_2$. S.O.C_6H_5. In dem Anilid CCl_3.S.NH.C_6H_5 ist unter dem Einfluss des Alkalis NH gegen O ausgetauscht und gleichzeitig durch eine reducirende Wirkung des Alkohols Cl durch H ersetzt. — Setzt man der ätherischen Lösung von 1 Mol. Chlorschwefelkohlenstoffs mindestens 6 Mol. Anilin zu und läſst das Lösungsmittel verdunsten, so wird die zurückbleibende Masse allmählich fest und dunkelgelb. Beim wiederholten Auskochen der unter der Siedhitze des Wassers schmelzenden Masse mit Wasser und hierauf mit verdünnter Salzsäure geht neben salzs. Anilin ein schwerlösliches Salz in Lösung, welches beim Erkalten auskrystallisirt und das Hauptproduct der Reaction, nämlich salzs. *Triphenylguanidin* ist und durch Umkrystallisiren aus Alhohol gereinigt wird. Die aus der wässerigen Lösung des salzs. Salzes durch Alkali gefällte und aus Alkohol krystallisirte Base schmilzt bei 143° und zeigt auch die sonstigen Eigenschaften des von Merz und Weith (1) und von A. W. Hofmann (2) aus Diphenylschwefelharnstoff dargestellten Triphenylguanidins. In den Mutterlaugen findet sich noch das Salz des *Thioanilins*. Die in Wasser und Salzsäure unlöslichen Producte sind *Diphenylschwefelharnstoff* und wahrscheinlich ein geschwefeltes Thioanilin. — Das Sulfocarbonylchlorid $CSCl_2$ erzeugt mit den basischen Amiden *Senföle*. Bei Einwirkung von Anilin entsteht *Phenylsenföl*; ist Anilin im Ueberschuſs, so entsteht *Diphenylschwefelharnstoff*, welcher wieder in das Senföl zurückverwandelt werden kann durch Erhitzen mit überschüssigem Sulfocarbonylchlorid im zugeschmolzenen Rohr :



$$CS(NH.C_6H_5)_2 + CSCl_2 = 2\,CS.N.C_6H_5 + 2\,HCl.$$

Diphenylschwefel-harnstoff — Phenylsenföl

Mit gleicher Leichtigkeit wie Anilin wirkt Aethylamin auf Sulfocarbonylchlorid unter Bildung von *Aethylsenföl*.

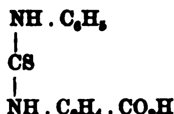
(1) Jahresber. f. 1869, 638. — (2) Jahresber. f. 1869, 634.

B. Rathke und P. Schäfer (1) haben die Einwirkung von *Sulfocarbonylchlorid auf Benzamid* untersucht. Es entstand nicht ein erwartetes Benzoylsenföl, sondern $CSCl_2$ wirkt auf einen Theil des Benzamids so ein, dafs es ihm Wasser entzieht und sich mit diesem umsetzt unter Bildung von Benzonitril, Kohlenoxysulfid und Chlorwasserstoff, während gleichzeitig der gröfsere Theil des Sulfocarbonylchlorids sich in ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff verwandelt, ohne weiter zur Wirkung zu kommen. Ungefähr $^3/_4$ des angewandten Benzamids blieben unangegriffen. Eine ebenfalls entstehende Verbindung $C_{14}H_{15}NO_4$ verdankt ihren Ursprung der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Benzamid, wie P. Schäfer (2) durch weitere Versuche über die Einwirkung der beiden letztgenannten Körper auf einander bei 130° sich überzeugte. Der als ein mit 2 Mol. Wasser, das sich ohne Zersetzung nicht abspalten liefs, krystallisirtes *Dibenzamid* $NH(C_7H_5O)_2 + 2H_2O$ betrachtete Körper bildet durchsichtige Blätter, schmilzt bei 99°, ist ziemlich leicht löslich in Wasser, löslich auch in Alkohol, Aether und Chloroform. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Beim Kochen selbst mit verdünnten kohlens. Alkalien entweicht Ammoniak und bildet sich Benzoësäure.

B. Rathke und P. Schäfer (3) haben die Einwirkung von *Sulfocarbonylchlorid auf Amidobenzoësäure* untersucht. Letztere wurde mit mehr als 2 Mol. des ersteren in einem Kolben am Rückflufskühler im Wasserbade digerirt, wobei reichlich Chlorwasserstoff und Kohlenoxysulfid entwichen. Aus der nach 12 Stunden bleibenden festen Masse zog Schwefelkohlenstoff das Hauptproduct aus, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem verdünntem Alkohol die *Schwefelharnstoffbenzoësäure* $CS(NH.C_6H_4CO_2H)_2$ lieferte, welche unter dem Namen *Dicarboxylsulfcarbanilid* bereits von Merz und Weith (4) kurz beschrieben worden ist. Sie ist fast unlöslich in Wasser,

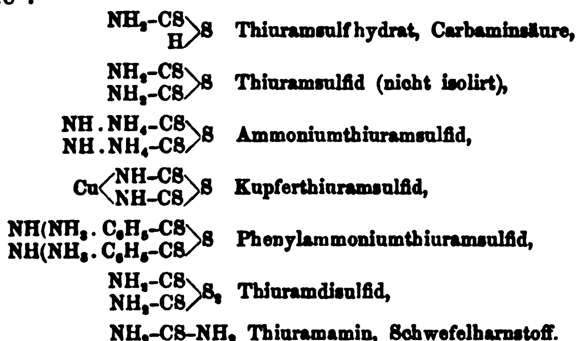
(1) Ann. Chem. Pharm. **169**, 107. — (2) Ann. Chem. Pharm. **169**, 111. — (3) Ann. Chem. Pharm. **169**, 101. — (4) Jahresber. f. 1870, 785.

ziemlich schwer löslich in Alkohol, nur wenig löslich in Aether, Chloroform und auch in Schwefelkohlenstoff. In verdünnten Alkalien löst sie sich unzersetzt, beim Kochen mit conc. Kalilösung entsteht Schwefelkalium. Sie sintert bei 300° zusammen und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Sie kann auch erhalten werden durch Erhitzen von Schwefelharnstoff mit Amidobenzoësäure auf 130°; es entwickelt sich Ammoniak und nach dem Ausziehen mit heifsem Wasser hinterbleibt die Schwefelharnstoffbenzoësäure als weifses Pulver. Digerirt man sie mit Wasser und Quecksilberoxyd, so entsteht durch Austausch von Schwefel gegen Sauerstoff die *Harnstoffbenzoësäure* $CO(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$, welche beim Verdunsten der wässerigen Lösung farblose krystallinische Krusten bildet und in Wasser ziemlich schwer löslich ist. — Das von Schwefelkohlenstoff Ungelöste des ursprünglichen Reactionsproducts bestand grofsentheils aus salzsaurer Amidobenzoësäure, welche mit Wasser ausgezogen wurde. Es blieb dann ein in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslicher Körper zurück, welcher nach dem Trocknen ein leichtes Pulver von röthlicher Farbe darstellte und sich als die gesuchte *Senfölbenzoësäure* $CSN.C_6H_4.CO_2H$ auswies. Dieselbe wurde auch dargestellt, indem entweder Amidobenzoësäure mit $CSCl_2$ in geschlossenen Röhren bei 140° erhitzt wurde, oder indem Schwefelharnstoffbenzoësäure durch $CSCl_2$ bei 140° in das Senföl umgewandelt wurde : $CSCl_2 + NH_2.C_6H_4.CO_2H = CSN.C_6H_4.CO_2H + 2HCl$ und $CSCl_2 + CS(NH.C_6H_4.CO_2H)_2 = 2CSN.C_6H_4.CO_2H + 2HCl$. Sie ist löslich in ätzenden und kohlens. Alkalien und schwierig rein darzustellen; die mit einem Bleisalz versetzte kalische Lösung scheidet beim Erwärmen Schwefelblei aus. Man erhält sie auch durch Kochen von Sulfoharnstoffbenzoësäure mit Salzsäure, wobei salzs. Amidobenzoësäure in Lösung geht : $CS(NH.C_6H_4.CO_2H)_2 + HCl = CSN.C_6H_4.CO_2H + NH_2.C_6H_4.CO_2H, HCl$. Beim Erwärmen mit Wasser und Quecksilberoxyd entsteht Schwefelquecksilber und ein in Wasser leicht löslicher Körper, der wahrscheinlich das Cyansäurederivat $CON.C_6H_4.CO_2H$ ist. Die Senfölbenzoësäure addirt sich zu Anilin und liefert die Verbindung



vom Schmelzpunkt 190 bis 191°, welche in ihren sonstigen Eigenschaften mit dem von Merz und Weith (1) dargestellten Additionsproduct von Phenylsenföl mit Amidobenzoësäure übereinstimmt.

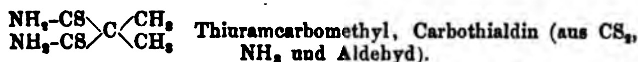
H. Hlasiwetz und J. Kachler (2) haben über einige *Abkömmlinge der Sulfocarbaminsäure* berichtet, die wie die Genannten (3) nachträglich bemerken mit Ausnahme des Anilinderivats schon 1842 von Zeise (4) entdeckt wurden. Der Ausgangspunkt dieser Verbindungen ist das Ammoniumthiuramsulfid $C_2H_{10}N_4S_3$, welches durch gegenseitige Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff, bei Gegenwart von Körpern wie Campher oder Phenol, die wohl nur seine Löslichkeit vermindern, in farblosen leicht zersetzbaren Krystallen entsteht, und mit Kupferlösungen eine haltbare gelbe Verbindung $C_2H_2N_2S_3Cu$, das Kupferthiuramsulfid, erzeugt. Hlasiwetz und Kachler geben folgende Uebersicht über die Constitution der betreffenden Verbindungen, für deren gemeinschaftliche Benennung der Rest der Sulfocarbaminsäure NH_2-CS als „Thiuram" bezeichnet wurde :



(1) Jahresber. f. 1870, 786. — (2) Ann. Chem. Pharm. **166**, 137; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 802. — (3) Ann. Chem. Pharm. **167**, 360; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 607. — (4) Gmelin, Handb [4] 479.

In entfernterer Beziehung zu diesen Verbindungen ständen noch





A. Kretzschmar (1) hat das *oxysulfocarbamins. Ammoniak* $CO_{NH_2}^{SNH_4}$ näher untersucht. Berthelot (2) hat dasselbe durch Zusammenmischung von Ammoniak und Kohlenoxysulfid erhalten, nachdem Than (3) schon angegeben hatte, daſs Kohlenoxysulfid durch Ammoniak absorbirt werde. Kretzschmar sättigte absoluten Alkohol mit trockenem Ammoniak und leitete hierauf trockenes Kohlenoxysulfid bis zur vollständigen Sättigung ein. Die Flüssigkeit trübt sich nach einiger Zeit und erstarrt zu einem Brei von schön weiſsen Krystallen, welche auf ein Filter gebracht und schnell mit Aether ausgewaschen werden. Die Verbindung färbt sich an der Luft rasch gelb und zersetzt sich unter Ausgabe von Schwefelammonium. Sie ist in Wasser auſserordentlich leicht, in Alkohol schwerer, in Aether nicht löslich. Beim Uebergieſsen mit verdünnten Säuren entwickelt sich sofort Kohlenoxysulfid, welches durch Bildung des Benderschen (4) Salzes beim Einleiten in alkoholische Kalilauge erkannt wurde. Die Zersetzung läſst sich demnach darstellen durch $CO_{NH_2}^{SNH_4} + 2\,HCl = COS + 2\,NH_4Cl$. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung entstand, entgegen der Angabe von Berthelot (5), keine Spur von Rhodanammonium, sondern die Flüssigkeit enthielt kohlens. Ammoniak und Schwefelammonium. Bei mehrstündigem Erhitzen des oxysulfocarbamins. Ammoniaks in zugeschmolzenen Röhren auf 130 bis 140° bildet sich Harnstoff unter Austritt von Schwefelwasserstoff: $CO_{NH_2}^{SNH_4} - H_2S$

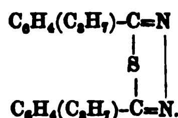
(1) J. pr. Chem. [2] 7, 474. — (2) Jahresber. f. 1868, 160. — (3) Jahresber. f. 1867, 156. — (4) Jahresber. f. 1868, 573. — (5) Jahresber. f. 1868, 161.

$= CO^{NH_2}_{NH_2}$. Diese Umsetzung entspricht derjenigen des carbamins. Ammoniaks, welches nach Basaroff (1) durch Verlust von H_2O den Harnstoff liefert. Durch diese Reactionen glaubt Kretzschmar die gebrauchte rationelle Formel des oxysulfocarbamins. Ammoniaks festgestellt zu haben.

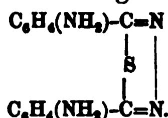
A. Brückner (2) theilt vorläufig mit, dafs bei längerer Digestion von *Paranitranilin* mit der entsprechenden Menge Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung sich Schwefelwasserstoff entwickelt und *Dinitrosulfocarbanilid* $CS^{NHC_6H_4NO_2}_{NHC_6H_4NO_2}$ entsteht. Dasselbe bildet kleine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 160 bis 161°, die in Wasser fast unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether sind.

R. Wanstrat (3) hat im Anschlufs an die Beobachtungen von A. W. Hofmann (4) über Thiobenzamid höher gegliederte Thioamide in gleicher Richtung untersucht. *Einwirkung des Jods auf Thiocuminamid.* Wird eine Lösung von Thiocuminamid in Alkohol mit einer alkoholischen Jodlösung versetzt, so tritt sofort Entfärbung ein, indem gleichzeitig Schwefel ausgeschieden und Jodwasserstoffsäure gebildet wird. Fährt man mit dem Jodzusatz fort bis Stärkelösung das Vorhandensein von freiem Jod anzeigt und destillirt dann den Alkohol ab, so hinterbleibt ein bräunliches Oel, welches, mit ammoniakalischem Wasser gewaschen und von letzterem abgegossen, nach längerem Umrühren mit einem Glasstab zu einer weifsen amorphen Masse erstarrt welche durch schwer trennbaren Schwefel verunreinigt ist. Nach einem ziemlich umständlichen Reinigungsverfahren wurde die neue Substanz in Form mehrerer Linien langer durchsichtiger farbloser Prismen vom Schmelzpunkt 45° erhalten. Sie hat die Zusammensetzung

(1) Jahresber. f. 1868, 687; f. 1870, 785. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1103. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 332. — (4) Jahresber. f. 1869, 607.



Sie ist in Wasser unlöslich, löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und concentrirter Schwefelsäure. Aus der Lösung in letzterer wird sie durch Wasser unverändert abgeschieden. Durch längeres Kochen mit conc. Kali oder Natronlauge zerfällt sie in Schwefel und *Cumonitril*, welch letzteres sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Cuminsäure und Ammoniak umsetzt. Verdünnte Alkalien und Säuren sowie Bleioxyd sind ohne Einwirkung. — Die *Einwirkung des Jods auf Amidothiobenzamid* verläuft der vorhergehenden entsprechend. Nach dem Verdampfen der Flüssigkeit bleibt ein bräunlicher harzartiger Rückstand, dem durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser ein in feinen weifsen Nadeln aus den heifsen Filtraten sich absetzender Körper entzogen wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser zeigte er die Zusammensetzung



Er schmilzt zwischen 128 und 129° und ist in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol löslich. Er besitzt deutlich basische Eigenschaften, giebt ein krystallinisches schwefels. und salzs. Salz, ebenso ein schwer gelblich gefärbtes voluminöses Platinsalz unter Anlagerung zweier Moleküle Säure. — Die bei der *Einwirkung von Jod auf Thiocinnamid* auftretenden Erscheinungen konnten bis jetzt nicht aufgeklärt werden. — Die *Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf das durch das Jod gebildete Umsetzungsproduct des Thiocuminamids* wurde bewerkstelligt durch Erhitzen der alkoholischen Lösung des erwähnten Körpers mit Zink und Salzsäure in einem Kolben mit aufwärts stehendem Kühler, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff nach etwa einer Woche beendet war. Aus der Flüssigkeit konnte keine Base, sondern nur ein Kohlenwasserstoff von 89·64 Proc. Kohlenstoff und 9·21 Proc. Wasserstoff

erhalten werden. Nach diesem unerwarteten Verlauf der Reaction wurde vermuthet, daſs bei der *Reduction des aus Thiobenzamid durch Jod dargestellten Körpers durch Wasserstoff* neben der von A. W. Hofmann (1) erhaltenen Base als Endproduct ebenfalls ein Kohlenwasserstoff auftreten würde und wirklich nach einer der vorerwähnten entsprechenden Behandlung aus der salzs. zinkhaltigen Lösung mit Aether *Benzol* ausgezogen, welches nitrirt und durch Ueberführung in Anilin erkannt wurde, neben *Benzonitril*, welches beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Benzoësäure überging. — Bei der Behandlung der *aus Amidothiobenzamid mittels Jod erhaltenen Base mit Wasserstoff* wurde nur ein miſsfarbiger Körper erhalten.

W. Weith (2) hat durch Zusammenbringen von Säureamiden mit Alkoholaten *keine Aminbasen* erhalten. So lieferte z. B. *Oxamid* beim Destilliren mit Natriumäthylat oder Phenolnatrium und Phenolkalium keine Spur von Aethylamin beziehungsweise Anilin, es wurde nur Ammoniak neben Cyankalium beziehungsweise Cyannatrium erhalten. Beträchtliche Mengen Cyankalium bilden sich beim Erhitzen von Oxamid mit Kaliumhydrat. (Vgl. Hartley, S. 745).

Nach J. Guareschi (3) schmilzt das *Benzamid* (4) bei 125°.

C. Klein (5) hat das *Benzamid* krystallographisch untersucht. Es krystallisirt klinorhombisch (nicht rhombisch). Axenverhältniſs : à : b : ć = 1 : 0·228404 : 1·016827; L = 89°22′. Fundamentalwinkel : $0P : \infty\bar{P}\infty = 90°38'$, $+ P\bar{\infty} : \infty P\bar{\infty} = 135°10'$, $\infty P : \infty P = 154°16$, im orthodiagonalen Hauptschnitt. Vorkommende Gestalten : ∞P, $\infty P\bar{\infty}$, $0P$, $P\bar{\infty}$, $+ \frac{1}{2}P\bar{\infty}$. Aus Schmelze entstehen fast immer Zwillinge, deren Zwillingsaxe die Hauptaxe und deren Zusammensetzungsfläche $\infty P\bar{\infty}$ ist. Die Krystalle aus Alkohol sind weitaus besser gebaut als diejenigen aus Aether oder aus Schmelze. Die Krystalle sind theils langsäulenförmig nach ∞P,

(1) Jahresber. f. 1869, 608. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 966 (Corresp.). — (3) In der S. 404 angeführten Abhandlung. — (4) Jahresber. f. 1871, 605 Anm. (2); f. 1872, 710. — (5) Ann. Chem. Pharm. 166, 184.

theils auch kurzsäulenförmig; zuweilen werden sie tafelförmig nach $\infty P\bar{\infty}$ und in der Richtung der Orthodiagonale verlängert angetroffen. Sie sind vollkommen spaltbar nach $\infty P\bar{\infty}$, minder gut nach $P\bar{\infty}$. Die Flächen $\infty P\bar{\infty}$ und ∞P glänzen lebhaft; $0P$, $^1/_2 P\bar{\infty}$ und $P\bar{\infty}$ zeigen mehr oder minder hervortretende Streifung. Die Farbe ist weifs, selten sind die Krystalle völlig klar. Die Ebene der optischen Axen ist der klinodiagonale Hauptschnitt, in welchem die eine Hauptschwingungsrichtung ungefähr der Ebene $P\bar{\infty}$ parallel verläuft, die andere beiläufig darauf senkrecht steht.

Wie A. Kekulé (1) berichtet, hat Purper die Einwirkung von *Ammoniumsulfocyanat auf Benzoësäure* untersucht. Beim Erhitzen gleicher Molekulargewichte beider Körper vollzieht sich die Reaction zwischen 150 und 170°, indem wesentlich Kohlenoxysulfid neben Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure entweicht. Der Rückstand giebt an Ammoniak etwas Benzoësäure ab, besteht aber der *Haupt*menge nach aus *Benzamid*, welches durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden kann. Vermehrt man die Menge der Benzoësäure, so wird die Ausbeute an Amid nicht erhöht. Wenn, wie Letts (2) fand, bei Destillation von Kaliumsulfocyanat mit 2 Mol. Benzoësäure Benzonitril entsteht, so kann diefs nur daher rühren, dafs das benzoës. Kali dem Benzamid Wasser entzieht und so Nitril bildet. Wirklich lieferten 12 g Benzamid bei Destillation mit 17 g benzoës. Kali 8 g Benzonitril. Damit stimme auch eine von Müller gemachte Erfahrung überein, wonach bei dem Verfahren von Letts vorzugsweise Benzamid erhalten wird, wenn man rasch abdestillirt, dagegen fast nur *Benzonitril*, wenn längere Zeit erhitzt wird.

Oppenheim (3) hat gemeinsam mit v. Czarnomsky für das früher von Dessaigne (4) dargestellte Einwir-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 112. — (2) Jahresber. f. 1872, 684. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1392. — (4) Jahresber. f. 1852, 527.

kungsproduct von *Quecksilberoxyd auf Benzamid* die Formel $Hg(C_7H_5ONH)_2$ festgestellt. Dasselbe schmilzt bei 222 bis 224° unzersetzt. Schwefelkohlenstoff und Sulfocarbanilid scheiden schon bei niederer Temperatur Schwefelquecksilber aus, während Benzamid und Benzonitril und im ersteren Falle auch Schwefelkohlenoxyd entstehen, aber kein Benzoylguanidin oder Benzoylharnstoff.

J. Remsen (1) macht ausführlichere Mittheilungen über die von Ihm (2) durch Oxydation von Paratoluolsulfamid erhaltene *Parasulfaminbenzoësäure* $C_6H_4<{SO_2NH_2 \atop COOH}$. Dieselbe ist fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in flachen glänzenden, mitunter zolllangen Prismen, welche sich zersetzen, bevor der Schmelzpunkt erreicht wird. Sie löst sich unter Kohlensäureentwicklung leicht in Alkalicarbonaten und wird durch Mineralsäuren krystallinisch gefällt. Isomer mit ihr ist die Sulfobenzaminsäure von Limpricht und Uslar (3) und von Engelhardt (4). Das *parasulfaminbenzoës. Aethyl* $C_6H_4{SO_2.NH_2 \atop CO.OC_2H_5}$ wird durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol und Eindampfen in farblosen Nadeln erhalten, welche in kaltem Wasser viel weniger löslich als in heifsem und in diesem weniger löslich als in Alkohol sind und in siedendem Wasser vor der Lösung schmelzen. Beim erstmaligen Erhitzen schmilzt der Aether bei 110 bis 111°, sofort nach dem Wiedererstarren bei 94 bis 95°, zwei Stunden nach demselben ist der Schmelzpunkt allmählich wieder auf 110 bis 111° gestiegen. Das *parasulfaminbenzoës. Baryum* $(C_7H_5SO_4)_2Ba + H_2O$ ist leicht löslich in kaltem und heifsem Wasser und bildet nadelige Aggregate. Das *Ammoniumsalz* $C_6H_4{SO_2.NH_2 \atop CO.ONH_4}$ bildet leicht übersättigte Lösungen, welche beim Schütteln erstarren und krystallisirt in schönen Nadeln oder langen Blättchen.

(1) Chem. News 28, 5; Sill. Am. J. [3] 5, 356. — (2) Jahresber. f. 1872, 608. — (3) Jahresber. f. 1858, 276. — (4) Jahresber. f. 1858, 278.

A. Ladenburg (1) hat die *Aethylenoxyparamidobenzoësäure* $C_9H_{11}NO_3$ dargestellt. Nachdem alle Versuche, dieselbe aus Paramidobenzoësäure und Glycolchlorhydrin zu gewinnen, fehlgeschlagen waren, wurde Aethylenoxyd zu gleichen Molekülen mit Paramidobenzoësäure in zugeschmolzenen Röhren 2 Tage lang auf 50° erhitzt, der Röhreninhalt mit kaltem Alkohol herausgespült, wobei nur wenig in Lösung ging, und der Rückstand nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Alkohol aus warmem stark verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Die so erhaltene Aethylenoxyparamidobenzoësäure krystallisirt in hübschen Prismen, ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heifsem verdünntem Alkohol leicht löslich. Sie schmilzt bei 187°. Ihre Lösungen werden durch Bleiacetat nicht getrübt, während durch letzteres selbst in verdünnten heifsen Lösungen von Paramidobenzoësäure nach wenigen Secunden eine krystallinische Ausscheidung eines Doppelsalzes von paramidobenzoës. Blei mit essigs. Blei $C_7H_6O_2NC_2H_3O_2Pb$ entsteht. Die *Metallsalze* der Aethylenoxyparamidobenzoësäure sind meist in Wasser leicht löslich. Durch Lösen der Säure in verdünnter Salpetersäure in der Wärme und langsames Erkalten entstehen Blättchen von *salpeters.* Aethylenoxyparamidobenzoësäure $C_9H_{11}NO_3HNO_3$, deren Lösungen bei sehr langsamer Verdunstung hübsche Tafeln und Prismen geben. Die Aethylenoxyparamidobenzoësäure verliert beim Erhitzen im Oelbad auf 210° Kohlensäure und erst gegen 260° hört die Gasentwickelung auf. Es bleibt ein Oel zurück, welches zur Entfernung etwa unzersetzt gebliebener Säure mit verdünnter Sodalösung behandelt und dann durch Schütteln mit Aether gelöst wurde. Die nach dem Verdunsten des letzteren als braune Flüssigkeit hinterbleibende *Base* bildet in Wasser und in Alkohol sehr leicht lösliche Salze. Doch konnte das Sulfat $(C_6H_7NC_2H_4O)_2H_2SO_4$ nach fast vollständiger Verdunstung des Lösungsmittels in Nadeln krystallisirt erhalten werden. —

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 129.

Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich mit Bestimmtheit, dafs die Aethylenoxyparamidobenzoësäure *von dem Tyrosin verschieden ist.*

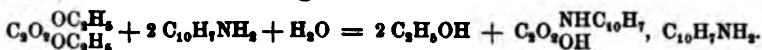
H. Müller (1) beschreibt Verbindungen des *Metachloramidonitrophenols*. Das *schwefels.* Salz wurde erhalten durch Reduction einer heifsen alkoholischen Lösung von Metachlordinitrophenol (2) und überschüssigem Ammoniak durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff, Abdampfen und Auskochen des trockenen Rückstandes mit Wasser und etwas Schwefelsäure. Es krystallisirt in gelblichen glänzenden Blättern, die in Wasser ziemlich löslich sind und beim Kochen mit viel Wasser in Schwefelsäure und die freie Amidoverbindung zu zerfallen schienen. Es färbt Haut und Papier intensiv braun. Das *salzs.* Salz wird auf entsprechende Weise in gelblichen kurzen Nadeln erhalten und färbt ebenfalls die Haut intensiv braun. *Metachloramidonitrophenol-Baryum* $(C_6H_2ClNH_2NO_2O)_2Ba + 4H_2O$ wurde durch Kochen einer wässerigen Lösung der schwefels. Verbindung mit Baryumcarbonat erhalten in feinen schwarzen, in Wasser mit tief brauner Farbe leicht löslichen Nadeln.

Ueber Umwandlungen des *Nitroacetnaphtalids* insbesondere auch in *Amidoacetnaphtalid* wurde gelegentlich auf S. 715 u. 716 berichtet.

M. Ballo (3) fand, dafs die Einwirkung von *Oxalsäureäthyläther auf Naphtylamin* verschieden verläuft, je nachdem die Substanzen trocknen oder in alkoholischer Lösung auf einander einwirken. Erhitzt man 1 Mol. oxals. Aethyl mit 1 Mol. Naphtylamin und wenig Alkohol von etwa 90 Proc. 2 bis 3 Stunden im Wasserbade, so erstarrt der Röhreninhalt nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei. Nach dem Abfiltriren, Pressen und mehrmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol hat man das *Naphtylaminsalz der Naphtyloxaminsäure.* Es bildet

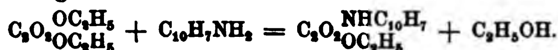
(1) Arch. Pharm. [3] **3**, 123. — (2) Siehe diesen Bericht S. 408 und Jahresber. f. 1872, 393. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 247.

sich in noch reichlicherer Menge, wenn 1 Mol. des Aethers mit 2 Mol. Naphtylamin auf die angegebene Weise behandelt wird, nach der Gleichung :



$$C_2O_2{}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + 2\,C_{10}H_7NH_2 + H_2O = 2\,C_2H_5OH + C_2O_2{}^{NHC_{10}H_7}_{OH},\ C_{10}H_7NH_2.$$

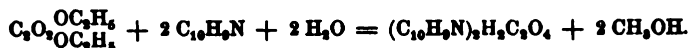
Es krystallisirt aus Alkohol, besonders aber aus der heifsen wässerigen Lösung beim Erkalten in sehr schönen weifsen Nadeln, die bei 154⁰ zu schmelzen beginnen, sich aber dabei unter reichlicher Entwickelung nach Naphtylamin riechender Dämpfe zersetzen. Es löst sich ferner in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aether. In stark verdünnter Salzsäure löst es sich beim Erwärmen ebenfalls auf und beim Erkalten scheidet sich die freie *Naphtyloxaminsäure* in schön weifsen büschelförmig gruppirten Nadeln aus. Chlorcalcium schlägt aus der wässerigen Lösung naphtyloxamins. Calcium nieder. — Erwärmt man hingegen trockenen überschüssigen Oxalsäureäther mit Naphtylamin einige Zeit bis zum Kochen und zieht das nach dem Erkalten erstarrende Product mit heifsem Weingeist aus, so krystallisirt aus letzterem in oft büschelförmig gruppirten Nadeln der *Naphtyloxaminsäureäther*, gebildet nach der Gleichung :



$$C_2O_2{}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + C_{10}H_7NH_2 = C_2O_2{}^{NHC_{10}H_7}_{OC_2H_5} + C_2H_5OH.$$

Zurückbleibt ungelöst ein weifser pulveriger, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln beinahe ganz unlöslicher Körper, welcher bei 231⁰ schmilzt und bald darauf in feinen weifsen oft irisirenden Krystallen sublimirt. Der Naphtyloxaminsäureäther schmilzt bei 106⁰, löst sich auch leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwieriger in Aether, wie es scheint gar nicht in Wasser. Beim Kochen mit Salpetersäure löst er sich unter Brausen und Entwickelung rother Dämpfe zu einer gelben Flüssigkeit, bei deren Erkalten sich ein gelber Körper ausscheidet. Barytwasser verseift ihn bei gelindem Erwärmen. Ammoniak scheint ihn in das Amid der Naphtyloxaminsäure umzuwandeln; wenigstens wurden feine weifse, bei etwa 205⁰ schmelzende Nadeln erhalten. — Die nach oben beschriebenem Verfahren aus dem Naphtylaminsalz abgeschiedene freie

Naphtyloxaminsäure $C_2O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{OH}C_{10}H_7$ erhält man auch durch Verseifung des Aethyläthers mit Barytwasser, Zerlegung des Baryumsalzes durch sehr verdünnte Schwefelsäure, Auslaugen des weifsen Niederschlags mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Aether. Die aus dem Naphtylaminsalz erhaltenen Krystalle färben sich bei anhängenden Spuren der naphtylaminhaltigen Mutterlauge an der Luft nach und nach violett. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Aether, schwer in kaltem aber leichter in heifsem Wasser. Beim Erhitzen derselben beginnt bei 175° Dampfentwickelung, bei 180° schmelzen die Krystalle unter starkem Aufblähen; die Dämpfe riechen nach Naphtylamin. Auch die Salze blähen sich beim Erhitzen auf und entwickeln ebenfalls stark nach Naphtylamin riechende Dämpfe, unter Hinterlassung einer schwer verbrennlichen Kohle. Das *naphtyloxamins. Kalium* $C_2O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_{10}H_7}{OK}$ scheidet sich nach Lösen der freien Säure in erwärmter, nicht zu concentrirter Kalilauge beim Erkalten in hübschen Krystallen aus. Das *Baryumsalz* $\left[C_2O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_{10}H_7}{O}\right]_2Ba$ wurde durch Verseifung des Aethers mit Barytwasser dargestellt als weifses krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver. Das *Calciumsalz* $\left[C_2O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_{10}H_7}{O}\right]_2Ca$ wurde durch Fällen der Lösung des Naphtylaminsalzes durch Chlorcalciumlösung erhalten in Flocken von deutlich ausgebildeten Krystallaggregaten. — Die Einwirkung von *Methyloxalat auf Naphtylamin*, in alkoholischen Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur und im trockenen Zustand beim Erwärmen bis zum Schmelzen der Base, liefert aus Weingeist umzukrystallisirendes *neutrales oxals. Naphtylamin* nach der Gleichung:



$$C_2O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{OC_2H_5} + 2\,C_{10}H_9N + 2\,H_2O = (C_{10}H_9N)_2H_2C_2O_4 + 2\,CH_3OH.$$

Beim Erhitzen auf 200° aber bildet sich unter Kohlenoxyd-,

Kohlensäure- und Naphtylaminentwickelung das Zinin'sche (1) Oxanaphtalid und Formamid.

P. Griefs (2) hat, wie vor kurzem (3) ein und zwei, jetzt drei Wasserstoffatome in Amidosäuren durch Alkoholradicale ersetzt. Während die nur 1 und 2 At. Alkoholradical enthaltenden Amidosäuren noch ganz dieselbe Doppelnatur von Säure und Base besitzen wie ihre Mutterverbindungen, haben hingegen die Amidosäuren mit 3 At. Alkoholradical die Fähigkeit Metallsalze zu bilden ganz verloren. Sie scheinen am Nächsten mit der noch wenig untersuchten Klasse basischer Körper verwandt zu sein, deren erster Repräsentant $C_8H_{17}NO_2$ von A. W. Hofmann (4) durch Einwirkung von Monochloressigsäureäther auf Triäthylamin und Behandlung des Products mit Silberoxyd erhalten wurde, und zu welcher auch das Oxyneurin von Liebreich (5) und das damit identische Betaïn $C_5H_{11}NO_2$ von Scheibler (5) gehören. Dieser Ansicht gemäfs wurden die nachstehend gebrauchten Bezeichnungen gewählt. Das *Trimethylbenzbetaïn* $C_7H_4(CH_3)_3NO_2$ wird dargestellt, indem man *Amidobenzoësäure* mit Methylalkohol übergiefst, darauf dreimal so viel starke Kalilauge zusetzt als zur Lösung und Neutralisation der Säure erforderlich ist, dann 3 At. Methyljodid auf 1 At. Amidobenzoësäure zufügt. Die sich bald gelind erwärmende Mischung wird 3 Tage lang der Ruhe überlassen, dann der Methylalkohol abdestillirt, zu dem Rückstand Jodwasserstoff im Ueberschufs gefügt und das sich bald krystallinisch abscheidende jodwasserstoffs. Trimethylbenzbetaïn in wässeriger Lösung mit Bleioxydhydrat zersetzt. Das Trimethylbenzbetaïn krystallisirt in kleinen weifsen Nadeln, die 1 At. Krystallwasser enthalten, welches bei 105° leicht abgegeben wird. Es ist unlöslich in Aether, schon in kaltem Alkohol sehr leicht löslich und an der Luft zerfliefslich. Es zeigt keine Reaction auf Pflanzenfarben und hat

(1) Jahresber. f. 1858, 356. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 585. — (3) Jahresber. f. 1872, 710. — (4) Jahresber. f. 1862, 333. — (5) Jahresber. f. 1869, 659.

einen stark bitteren Geschmack. Das *jodwasserstoffs.* Trimethylbenzbetaïn $C_{10}H_{13}NO_2$, HJ + H_2O krystallisirt in kleinen kurzen Prismen, welche in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heifsem leicht löslich, in Aether aber ganz unlöslich sind. Das Platindoppelsalz $(C_7H_4(CH_3)_3NO_2, HCl)_2, PtCl_4 + 4 H_2O$ bildet gröfsere gelbe Prismen, welche in heifsem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer löslich sind. Das wasserfreie Trimethylbenzbetaïn verwandelt sich beim Erwärmen bis zum Schmelzen geradeauf in den isomeren *Dimethylamidobenzoësäuremethyläther* $C_6H_4\begin{cases}CO_2 . CH_3\\N(CH_3)_2\end{cases}$, welcher eine schwach aromatisch riechende, etwas gelblich gefärbte, bei 270° (uncorr.) siedende Flüssigkeit bildet, die schwerer als Wasser und darin unlöslich ist, aber von kalten verdünnten Säuren unter Bildung salzartiger Verbindungen aufgenommen wird. Seine *Schwefelsäureverbindung* $C_6H_4\begin{Bmatrix}CO_2 . CH_3\\N(CH_3)_2\end{Bmatrix}SH_2O_4$ krystallisirt in sehr kleinen Prismen, die schon in kaltem Wasser leicht löslich sind, schwer aber in verdünnter Schwefelsäure. Das *Platindoppelsalz* $C_6H_4\begin{Bmatrix}CO_2 . CH_3\\N(CH_3)_2\end{Bmatrix}PtCl_4$ bildet in kaltem Wasser sehr schwer lösliche spindelförmige Blättchen. Der Dimethylamidobenzoësäureäther wird beim Kochen mit starken Mineralsäuren oder auch mit alkoholischer Kalilauge unter Aufnahme von Wasser sofort in *Dimethylamidobenzoësäure*, welche in weifsen mattglänzenden, bei 151° schmelzenden und selbst in heifsem Wasser nur wenig löslichen Nadeln krystallisirt und in Methylalkohol zerlegt. — Das *Trimethylanisbetaïn* $C_8H_6N(CH_3)_3O_3$ wird, in ganz ähnlicher Weise wie das Trimethylbenzbetaïn, durch Einwirkung von Jodmethyl auf *Amidoanissäure* dargestellt, krystallisirt aus wässerigen Lösungen in grofsen, mitunter zolllangen, in der Regel sehr gut ausgebildeten glasglänzenden Prismen, die 5 At. Krystallwasser enthalten, leicht in heifsem und ziemlich leicht in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol und gar nicht in Aether löslich sind. Es besitzt ebenfalls einen bitteren Geschmack und zeigt keine Reaction auf Pflanzenfarben. Das *jodwasserstoffs.* Trimethylanisbetaïn $(C_8H_6N(CH_3)_3O_3$,

HJ + H_2O bildet weiſse glänzende, mitunter mehrere zolllange Nadeln, die ziemlich leicht von heiſsem, aber sehr schwer von kaltem Wasser, von Alkohol noch weniger, von Aether gar nicht aufgenommen werden. Das *Platindoppelsalz* $(C_8H_6N(CH_3)_3O_3, HCl)_2PtCl_4$ krystallisirt in schmalen gelben, namentlich in kaltem Wasser, sehr schwer löslichen Blättchen. Bei der trockenen Destillation verwandelt es sich vollständig in den *Dimethylamidoanissäuremethyläther* $C_6H_3\left\{\begin{matrix} CO_2 \,.\, CH_3 \\ O \quad CH_3, \\ N \quad (CH_3)_2 \end{matrix}\right.$ welcher eine gelblich gefärbte, schwach aromatisch riechende, in Wasser unlösliche und bei 288° (uncorr.) siedende Flüssigkeit darstellt.

Alkaloïde.

P. Carles (1) hat die Frage über die *Vertheilung der Alkaloïde in den Chinarinden* zu entscheiden versucht, indem Er zahlreiche Rinden in die äuſsere Parenchymschichte und den inneren Bast spaltete und in diesen beiden Theilen, wie auch in der ganzen Rinde, das Chinin und Cinchonin bestimmte. Dabei ergab sich, übereinstimmend mit den Untersuchungen von Howard (2) und entgegen der Ansicht von Wigand (3), daſs das Chinin vorzugsweise in der äuſseren Schichte vorkommt, in dem Baste aber zurücktritt. Der Sitz des Cinchonins scheint indeſs zu wechseln, so daſs es sich bald in dem äuſseren Parenchym, bald im Baste reichlicher findet.

J. E. de Vrij (4) untersuchte folgende auf *Jamaica* gewachsene Chinarinden : *1. Cinchona Pahudiana, 2. C. officinalis, 3. C. succirubra (Cold spring)*, 4. *C. succirubra, 5. C. Calisaya, 6. C. micrantha* und fand :

(1) Bull. soc. chim. [2] **19**, 51; Arch. Pharm. [3] **3**, 221. — (2) Jahresber. f. 1864, 443; f. 1865, 633. — (3) Jahresber. f. 1862, 508. — (4) Pharm. J. Trans. (3) **4**, 121.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Krystallisirbares Chinin	0·964	0·46	1·958	0·463	1·265	0·16 Proc.[1])
Amorph : Alkaloïd mit einem neuen krystallisirbaren Alkaloïd	1·192		1·770	1·817	0·415	1·104 „
Cinchonidin	0·608	0·372	1·724	1·330	0·175	0·938 „ [2])
Cinchonin und ein neues Alkaloïd	0·971		5·385	2·225	0·895	1·200 „ [3])

[1]) Sehr zweifelhaft. — [2]) Braunes Harz. — [3]) Neues Alkaloïd, Cinchonin und Chinidin.

Ferner untersuchte de Vry (1) 16 Sorten der Rinden von *Cinchona officinalis* und deren Varietäten von *Ootacamund* mit folgenden Resultaten :

	Gesammtalkaloïde	In Aether lösl. Alkaloïde	Chinin	entspr. Chininsulfat	Chinovasäure
1.	10·130	9·320	8·000	10·199	0·920
2.	11·960	10·840	9·100	11·600	0·761
3.	6·050	3·870	2·286	2·914	0·188
4.	10·670	4·808	3·707	4·725	0·250
5.	4·630	3·728	2·470	3·136	1·050
6.	8·140	6·742	4·530	5·775	—
7.	10·000	5·406	2·917	3·718	1·612
8.	3·115	2·617	1·760	2·243	0·400
9.	0·948	0·743	—	—	0·227
10.	7·285	6·121	4·781	6·095	0·822
11.	4·785	4·160	2·600	3·314	0·400
12.	8·920	3·780	2·345	2·989	0·170
13.	8·424	6·557	5·340	6·807	0·684
14.	5·726	3·194	1·410	1·797	0·620
15.	11·660	7·940	6·950	8·860	0·950
16.	8·366	6·300	3·750	4·780	0·758.

Nach J. E. de Vrij (2) läfst sich der *Gesammtgehalt an Alkaloïden in den Chinarinden* leicht in folgender Weise bestimmen. 20 g gepulverte und bei 100° getrocknete Rinde werden mit einer Kalkmilch, die man aus 5 g gelöschtem Aetzkalk und 50 g Wasser dargestellt, erwärmt und das Gemische dann mit 20 cbcm starken Alkohols zum Sieden erhitzt. Nach dem Absitzen und Abgiefsen der klaren Flüssigkeit wird der Rückstand auf ein passendes Filter gebracht, die Kochflasche mit

(1) Pharm. J. Trans. [3] 4, 181. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 4, 241.

100 cbcm Alkohol ausgespült und der Filterrückstand mit der gleichen Menge Weingeist gewaschen, so dafs auf die angewandte Rinde im Ganzen 400 cbcm Alkohol kommen. Die vereinigten Filtrate werden nun mit etwas Schwefelsäure versetzt, wobei ein Niederschlag von Gyps entsteht, der durch Filtration entfernt wird. Hat man dann den gröfsten Theil des Alkohols abdestillirt, so spült man die zurückbleibende Flüssigkeit in eine Schale und verdampft den Rest des Weingeistes auf dem Wasserbade. Wird der Schaleninhalt nun auf ein kleines Filter gebracht, so bleibt auf diesem die Chinovasäure sammt der fettigen Materie zurück und nach dem Auswaschen mit angesäuertem Wasser hat man sämmtliche Alkaloïde in dem Filtrate, das man auf dem Wasserbade einengt und noch warm durch einen kleinen Ueberschufs an Natronlauge ausfällt. Nach dem Auswaschen des Niederschlages mit möglichst wenig Wasser breitet man das Filter auf öfter zu erneuerndem Fliefspapier aus, bis sich das Alkaloïdgemenge leicht ablöst, das man endlich bei 100° trocknet und wägt. Das Gewicht der Alkaloïde mit 5 multiplicirt giebt den Procentgehalt der untersuchten Rinde. — Zur *Bestimmung der Chinovasäure* ist die angewandte Rindenmenge meist zu gering, um genaue Resultate zu liefern. Aus dem betreffenden Filterrückstande zweier gleicher Rindenanalysen läfst sie sich leicht gewinnen, indem man das Gemenge von Chinovasäure und fettiger Materie mit einer verdünnten Lösung von Aetznatron auszieht und die trübe Lösung der Chinovasäure mit überschüssigem Chlorcalcium versetzt. Das klare, nur wenig gefärbte Filtrat enthält chinovas. Kalk, der auf Zusatz von Salzsäure die Chinovasäure als voluminösen Niederschlag liefert. Auf diese Weise wurden die Alkaloïde und die Chinovasäure in verschiedenen Jamaikarinden bestimmt.

O. Hesse (1) theilte eine Untersuchung über die *Alkaloïde der Chinarinden* mit. I. *Chinin.* Für das specifische Drehungs-

(1) Ann. Chem. Pharm. **166**, 217; N. Jahrb. Pharm. **39**, 257 u. **40**, 129; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **22**, 366 u. 522; Monit. scientif. [3] **3**, 401.

vermögen des vollständig reinen Chinins fand Hesse unter Benutzung der Natriumflamme als Lichtquelle die Werthe aj = — 165·79° bei 15°, αj = — 162·46° bei 25°. Er zeigt ferner an Beispielen, dafs es bei der Bestimmung der durch Chinin verursachten Ablenkung der Polarisationsebene wesentlich auf die Qualität und Quantität des Lösungsmittels ankommt. Ebenso wirkt die Temperatur verändernd auf das Rotationsvermögen der Chininlösung ein. Für die Darstellung des reinen Chinins ist es nicht nothwendig, das Chinin erst in Herapathit überzuführen. Sobald nämlich das Chininsulfat die Kerner'sche (1) Probe besteht, genügt ein einmaliges Umkrystallisiren des Salzes aus kochendem Wasser zur vollkommenen Reinigung. Mit Schwefelsäure bildet das Chinin aufser dem neutralen Salz noch ein einfach-saures und ein zweifach-saures. Das *einfach-schwefels. Chinin* (Chinin disulfuricum des Handels) besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $H_2SO_4 + 7 H_2O$. Die Krystalle werden bei 25 bis 30° opak, indem sie einen Theil des Krystallwassers verlieren. Nach dem Trocknen im Exsiccator enthält dieses Salz noch 1 Mol. H_2O, das es bei 100 bis 115° verliert. Es löst sich bei 13° in 11 Theilen Wasser, dagegen löst es sich bedeutend schwerer in absolutem Alkohol. Das *zweifach-schwefels. Chinin* $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $2 H_2SO_4 + 7 H_2O$ wird erhalten durch Auflösen des vorerwähnten Salzes in überschüssiger mäfsig verdünnter Schwefelsäure. Beim Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure scheidet es sich bei niederer Temperatur in zarten weifsen Prismen aus, welche man durch Umkrystallisiren aus wenig heifsem Wasser reinigt. Es ist äufserst leicht löslich in Wasser, schwieriger in Weingeist, gar nicht in Aether. Die wässerige Lösung zeigt in ausgezeichneter Weise die Fluorescenzerscheinungen des Chinins. Am Licht färben sich die Krystalle bald braunroth. Bezüglich des Krystallwassers ergeben sich ähnliche Verhältnisse wie beim einfach-schwefels. Chinin. — Das von Kerner (2) beschriebene *γ-Chinidin* ist nach Hesse krystalli-

(1) Jahresber. f. 1862, 620. — (2) Jahresber. f. 1862, 619.

sirtes Chinin. Vermischt man eine warme alkoholische Chininlösung mit Wasser von 32°, bis milchige Trübung eintritt, so scheiden sich aus der später klar werdenden Lösung über der harzigen Fällung weifse Prismen von Chinin aus, während der Harzkuchen allmählich ebenfalls erstarrt, wie es scheint, krystallisirt. Diese Krystalle, welche jedoch schwierig und nur bei niederer Temperatur erhalten werden, sind ein *Hydrat des Chinins* $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$. Dieses Chininhydrat bildet weifse, schwach glänzende, an trockener Luft allmählich matt werdende haarfeine Prismen, welche oft von beträchtlicher Länge (bis zu 7 cm) erhalten werden. Diese Krystalle besitzen keinen Perlmutterglanz, der nur den Cinchonidinkrystallen zukommt und ist Hesse daher der Meinung, dafs das von Duflos (1) beschriebene krystallisirte Chinin nur Cinchonidin gewesen sei. — II. Das *Conchinin* (2) findet sich in erheblicher Menge in den Rinden von Cinch. pitayensis aus Popayan, C. amygdalifolia, C. ovata und manchen sogenannten ostindischen Calisayarinden. Bei der Darstellung des Conchinins nach der früher von Hesse angegebenen Methode durch Fällen mit Jodkalium erhält man einen Cinchoninjodhydrat enthaltenden Niederschlag, wenn das angewandte Material viel Cinchonin enthielt. Das Cinchoninjodhydrat läfst sich aber leicht mittelst Alkohol oder auch mit heifsem Wasser, worin es leicht löslich ist, entfernen. Nach der von de Vrij (3) angegebenen Methode zur Darstellung des Con-

(1) Handwörterbuch der Chemie, 2. Aufl., **2**, 1016. — (2) Hesse giebt in Seiner Abhandlung eine Uebersicht über die auf *Conchinin* bezüglichen Untersuchungen, namentlich unter Berücksichtigung der für dieses Alkaloïd gebrauchten verschiedenen Namen. Indem wir bezüglich des Näheren auf die Abhandlung verweisen, geben wir hier eine Zusammenstellung der Literatur: van Hejningen, Jahresber. f. 1849, 371; Henry und Delondre, J. Pharm. **19**, 623 u. **20**, 157; Pasteur, Jahresber. f. 1853, 472; Hlasiwetz, Jahresber. f. 1850, 420; Delffs, Jahresber. f. 1859, 394; Hirschberg, Jahresber. f. 1851, 467; Kerner, Jahresber. f. 1862, 619; Koch, Jahresber. f. 1864, 444; Stenhouse, Jahresber. f. 1863, 443; van der Burg, Jahresber. f. 1865, 438; Hesse, Jahresber. f. 1865, 444; f. 1868, 749; de Vrij, Jahresber. f. 1866, 473; f. 1869, 940. — (3) Die von de Vrij (Chem. Centr.

chinins erhält man meist ein Gemisch von Chinaalkaloïden, aus welchem jedoch leicht das Conchinin abgeschieden werden kann. Zu diesem Zweck wird das einmal aus kochendem Wasser umkrystallisirte Rohproduct in heifsem Wasser gelöst und diese Lösung mit Ammoniak neutralisirt, worauf sich beim Erkalten neutrales Cinchonidintartrat abscheidet, dem bisweilen etwas neutrales Chinintartrat beigemischt ist, während das Conchinin in der Mutterlauge bleibt und daraus nach dem Erwärmen derselben mit Jodkalium gefällt werden kann. Für das Drehungsvermögen des Conchinins fand Hesse $\alpha j = + 260{,}65$. Bei Vereinigung des Conchinins mit Schwefelsäure zu einem neutralen Salz ändert sich die Rotationskraft kaum merklich, sie nimmt aber sofort bedeutend zu, wenn das Sulfat in das einfachschwefels. Salz übergeführt wird und bleibt dann nahezu constant, selbst wenn gröfsere Mengen Schwefelsäure zugebracht werden. In seiner Verbindung mit Salzsäure dagegen besitzt das Conchinin ein wesentlich verändertes Rotationsvermögen, das z. B. gesteigert wird, wenn es sich mit dieser Säure zu einem Neutralsalz vereinigt. Durch weiteren Zusatz von Säure wird aber das Drehungsvermögen noch weiter gesteigert, bis es concentrirte Säure wieder unter das des freien Conchinins herabdrückt. — III. Als *Chinidin* bezeichnet Hesse das unter diesem Namen von Kerner (1) beschriebene Alkaloïd. Das Sulfat bedarf 180 bis 300 Th. kaltes Wasser zur Lösung, welche Löslichkeitsdifferenz andeutet, dafs dieses Alkaloïd ein Gemenge ist. Es gelang Hesse nicht, dasselbe aus den im Laufe der letzten Jahre im Handel vorkommenden Chinarinden darzustellen. — IV. *Cinchonidin* (2) nennt Hesse jetzt das von Pasteur mit

1872, 152) empfohlene Methode zur Darstellung des Conchinins aus dem künstlichen Chinoïdin beruht auf der Schwerlöslichkeit des doppelweins. Conchinins. Man löst 100 g Chinoïdin unter Erwärmen in einer Lösung von 50 g Weinsäure in 200 g Wasser, rührt stark um und läfst ruhig stehen, wobei das weins. Conchinin auskrystallisirt. — (1) Jahresber. f. 1862, 619. — (2) Winckler, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 620; Leers, Jahresber. f. 1852, 533; Koch, Jahresber. f. 1864, 444; Pasteur, Jahresber. f. 1853, 472; Henry und Delondre, J. Pharm. **19**, 623 und **20**, 157; Wittstein, Jahresber. f.

diesem Namen bezeichnete Alkaloïd. Von den Salzen des Cinchonidins ist namentlich das neutrale *Chlorhydrat* $C_{20}H_{24}N_2O, HCl + H_2O$ dadurch bemerkenswerth, dafs es in monoklinen Doppelpyramiden krystallisirt, während kein anderes Chinaalkaloïd in seiner Verbindung mit Salzsäure eine ähnliche Form annimmt. Beim Eindampfen der Lösung dieses Salzes in gelinder Temperatur erhält man strahlige Krystalle, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. In dieser Form scheidet es sich auch aus einer ziemlich übersättigten Lösung aus. Läfst man die langen asbestartigen seideglänzenden Prismen in der Mutterlauge, so verschwinden sie allmählich und bilden sich statt deren die compacten Krystalle, welche nur 1 Mol. Krystallwasser enthalten. *Cinchonidinsulfat* $2\,C_{20}H_{24}N_2O, H_2SO_4 + 2\,H_2O$ krystallisirt beim Erkalten der Lösung in kochendem Alkohol in zarten weifsen Prismen. Bezüglich des Drehungsvermögens des Cinchonidins fand Hesse $\alpha j = -112{\cdot}49^0$. Der Werth $[\alpha]$ ist für jedes Verhältnifs der angewandten Säure und des Alkaloïds ein anderer, aber ganz bestimmt, wenn die Substanz unverbunden oder in Form eines Salzes angewandt wird und als Lösungsmittel Alkohol oder Wasser dient. Aus näher geschilderten Versuchen schliefst Hesse, dafs das *Cinchonidin* von Wittstein, das *Paltochinin* von Howard und das *Carthagin* von Gruner ein Gemenge ist von Cinchonin und Pasteur's Cinchonidin und dafs das von Henry und Delondre untersuchte Chinidin ein chininhaltiges Cinchonidin war. — V. Das *Cinchonin* löst sich beim Kochen mit einer wässerigen Lösung von schwefels. Ammoniak, oxals. Ammoniak und Salmiak allmählich auf, während Ammoniak entweicht. Für das Drehungsvermögen fand Hesse $\alpha j = + 226{\cdot}48^0$. Dasselbe nimmt bei Verbindung des Cinchonins mit Schwefelsäure zu, so zwar, dafs es bei 1 Mol. Base auf $^1/_2$ Mol. Säure $+ 244{\cdot}12^0$ beträgt, bei gleichen Molekülen von Base und Säure aber $+ 261{,}49^0$. Durch weiteren Zusatz von

1856, 544; de Vrij, Jahresber. f. 1857, 405; Crawfurd, Jahresber. f. 1858, 372; Kerner, Jahresber. f. 1862, 619.

Säure vermindert sich das Drehungsvermögen. Salzsäure dagegen im Verhältniſs von gleichen Molekülen angewandt drückt dasselbe herunter, erhöht es aber, wenn die Säure im Ueberschuſs angewandt wird. — Nach Hesse ist das *Hydrocinchonin*, welches Willm und Caventou (1) durch Behandlung von Cinchonin mit Kaliumpermanganat erhielten, nicht, wie Diese glauben, fertig gebildet in dem angewandten Cinchonin enthalten, sondern entsteht erst durch Oxydation des Cinchonins neben den anderen Producten :



$$C_{20}H_{24}N_2O + Mn_2H_2O_8 = C_{20}H_{26}N_2O + 2\,MnO_2 + 4\,O.$$

Das Hydrocinchonin krystallisirt in glänzenden farblosen Prismen, welche sich in etwa denselben Mengen Alkohol lösen, wie das Cinchonin. Von Aether bedarf es bei 20° 534 Th. zur Lösung, von Wasser bei 16° 1360 Th. In kochendem Wasser löst es sich erheblich auf; die Lösung scheidet beim Erkalten den gröſsten Theil in kleinen Prismen ab. Die alkoholische Lösung reagirt basisch und kann durch Säuren gut neutralisirt werden. Die Neutralsalze krystallisiren gut. Das *Chlorhydrat* bildet farblose Prismen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Kochsalzlösung lösen. Das *Jodhydrat* krystallisirt ebenfalls in weiſsen Prismen, die sich schwer in Jodkaliumlösung, ziemlich leicht in Wasser und sehr leicht in Alkohol lösen. Das *neutrale Sulfat* gleicht dem gewöhnlichen Cinchoninsulfat sowohl in Form als in Löslichkeit, ebenso das *neutrale* und *einfachsaure Tartrat* dem entsprechenden Cinchoninsalz. Wird das Tartrat in seiner wässerigen Lösung mit Natriumdicarbonat im Ueberschuſs versetzt, so scheidet sich allmählich das Alkaloïd in krystallinischen Warzen in dem Maſse ab, als Kohlensäure entweicht. Weinsäure verhindert daher nicht die Fällung des Hydrocinchonins. Wird seine Auflösung in verdünnter Schwefelsäure mit einer Lösung von übermangans. Kalium versetzt, so erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur äuſsert langsam Entfärbung. — VI. Hesse bezweifelt die Existenz des *Aricins* (*Cin-*

(1) Jahresber. f. 1869, 720.

chovatin, Cusconin) (1). Es gelang Ihm nicht, dasselbe aus Rinden, welche es enthalten sollen, darzustellen. — VII. Das *Paricin* (2) findet sich in der Rinde der in Ostindien cultivirten C. succirubra. Stellt man aus dieser Rinde die Alkaloïde in üblicher Weise dar und vermischt die wässerige neutrale Lösung der Sulfate mit mäſsig concentrirter Salpetersäure, so wird unmittelbar das Paricinnitrat in gelblichen Flocken gefällt. Wird aber vorher die Lösung mit weins. Kalinatron vermischt, um Chinin und Cinchonidin zu fällen, so kann der Fall eintreten daſs alles Paricin mit in den Niederschlag übergeht, indem sich nämlich das weins. Paricin ziemlich schwer in salzhaltigen Lösungen löst. Es hängt von der Menge des zugesetzten Seignettesalzes ab, ob nachher das Paricin sich noch in der Lösung oder ganz oder theilweise in dem Niederschlag befindet. Hat man mit mäſsig concentrirter Salpetersäure das Alkaloïd gefällt und mit derselben Säure den harzig werdenden Niederschlag durchgeknetet, so übergieſst man mit Alkohol, fügt zur Zersetzung des Nitrates Ammoniak hinzu und behandelt die Lösung mit heiſsem Petroleumäther, welcher der alkoholischen Lösung das Alkaloïd entzieht. Der beim Abdestilliren des Petroleumäthers hinterbleibende Rückstand wird in Salzsäure gelöst und die mit Thierkohle behandelte Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt, wodurch reines Paricin als flockiger gelblichweiſser Niederschlag gefällt wird. Das so erhaltene Paricin erwies sich als identisch mit dem von Winckler dargestellten. Das Paricin löst sich leicht in Petroleumäther und Ligroïn, während das reine Bibirin darin nahezu unlöslich ist, so daſs sich dadurch beide Alkaloïde leicht unterscheiden lassen. Es löst sich ferner leicht in Aether und Alkohol, kaum in Wasser und Ammoniak, backt gegen 100°

(1) Pelletier und Coriol : Berzelius' Jahresber. **13**, 265; Leverköhn, Rep. Pharm. **33**, 353; Manzini, Berzelius' Jahresber. **23**, 371; Winckler, Rep. Pharm. [2] **31**, 294; **42**, 25 u. 231; N. Rep. Pharm. **1**, 11; Bouchardat, Quinologie par Delondre et Bouchardat, 29. — (2) Winckler, Rep. Pharm. **91**, 145; N. Rep. Pharm. **14**, 337; Flückiger, Jahresber. f. 1870, 820; Hesse, Jahresber. f. 1870, 821.

etwas zusammen und schmilzt schliefslich bei 116° zu einer dunkelbraunen, beim Erkalten amorph erstarrenden Masse. Bibirin schmilzt dagegen erst bei etwa 200°. Das Paricin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grünlich-gelber Farbe, welche beim Erwärmen in dunkelbraun übergeht. Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Base sofort in ein dunkelgrünes Harz, das sich beim Erwärmen mit dunkelgelber Farbe auflöst. Die Lösung des Paricins in Essigsäure giebt mit Salpetersäure oder salpeters. Natron einen flockigen, gelblich-weifsen Niederschlag von Paricinnitrat, welches sich in Salpetersäure enthaltendem Wasser schwerer als in reinem Wasser löst. Kochsalz erzeugt in der Lösung von Paricin in Essigsäure Anfangs milchige Trübung und später einen gelblich-weifsen Niederschlag, der sich schwer in Kochsalzlösung löst, aber leicht löslich in Wasser ist. Eine ähnliche Reaction zeigt das in Essigsäure gelöste Paricin mit Jodkalium. Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid geben in der salzsauren Lösung des Alkaloïds flockige Niederschläge. — VIII. Das *Chinamin* $C_{20}H_{26}N_2O_2$ (1) findet sich in sehr geringer Menge in der von Darjeeling ausgeführten Rinde von C. succirubra. Zur Darstellung desselben wird das aus dieser Rinde erhaltene Alkaloïdgemenge in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die erwärmte Lösung mit Ammoniak neutralisirt und mit weins. Natronkali versetzt, worauf sich das Cinchonidin und etwa vorhandenes Chinin als neutrales weins. Salz abscheidet. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Lösung wird mit Ammoniak versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Läfst man die ätherische Lösung langsam in einem hohen Stöpselglase verdunsten, so scheiden sich anfänglich kurze Prismen von Cinchonin aus, dann folgen zarte, sehr lange, haarförmig gekrümmte und verschlungene Prismen von Chinamin und schliefslich hinterbleibt eine zähe amorphe Masse, welche man, so lange sie noch tropfbar-flüssig ist, durch Abgiefsen und Aufsaugen mit Fliefspapier möglichst entfernt. Die so erhaltene Masse spült

(1) Jahresber. f. 1872, 757.

man zunächst mit verdünntem Weingeist ab, löst darauf in verdünnter Salzsäure und setzt zu dieser schwach sauren Lösung so lange Platinchlorid, bis dieses keinen bleibenden Niederschlag mehr erzeugt. Aus dem von diesem Niederschlag erhaltenen Filtrat kann nun unmittelbar das Chinamin mit Ammoniak gefällt werden, besser ist es jedoch, das Platin durch Einleiten von Schwefelwasserstoff erst zu beseitigen und dann nach dem Verjagen des letzteren das Alkaloïd mit Ammoniak zu fällen. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem verdünntem Weingeist wird es rein erhalten. 1 Th. Chinamin löst sich in 1516 Th. Wasser von 16°; in kochendem Wasser ist es viel leichter löslich. Starker Alkohol löst das Chinamin sehr leicht, besonders beim Kochen, aber beim Verdünnen mit Wasser nimmt die Lösungsfähigkeit bedeutend ab. 1 Th. Chinamin löst sich bei 20° in 105 Th. 80proc. Alkohol und bei derselben Temperatur in 32 Th. Aether. Dagegen löst es sich sehr leicht in siedendem Aether und krystallisirt daraus beim Erkalten desselben. Petroleumäther, Ligroïn und Benzin lösen ebenfalls bei ihren Siedetemperaturen beträchliche Mengen von Chinamin auf und scheiden davon beim Erkalten einen grofsen Theil in Krystallen wieder ab. Für das Drehungsvermögen fand Hesse $\alpha j = + 106{\cdot}8$. Das *jodwasserstoffs. Chinamin* $C_{20}H_{26}N_2O_2$, HJ bildet kleine farblose Prismen, welche sich leicht in kochendem Wasser, schwer in kaltem Wasser und sehr wenig in Jodkaliumsolution lösen. Es enthält kein Krystallwasser. Das *salzs. Chinamin* bildet ein in Wasser und Alkohol äufserst leicht lösliches, neutral reagirendes Salz, das beim Verdunsten seiner Lösung amorph zurückbleibt. Nach längerer Zeit krystallisirt es indefs. Das *neutrale schwefels. Chinamin* krystallisirt in sechsseitigen Blättchen und kurzen Prismen, jedoch sehr schwierig, und löst sich ebenfalls sehr leicht in Wasser. Löst man Chinamin in einem geringen Ueberschufs von Essigsäure und verdunstet diese Lösung in gelinder Wärme, so hinterbleibt ein Gemisch von freier Base und amorphem leicht löslichem *essigs. Salz.* Das *neutrale weins. Chinamin* wird durch Sättigen der Base in alkoholischer Lösung erhalten und hinterbleibt beim Verdampfen als amorpher Rück-

stand. Es löst sich leicht in Wasser und reagirt neutral; das *saure weins. Chinamin* ist gleichfalls amorph und in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Das *salzs. Chinamin-Quecksilberchlorid* fällt auf Zusatz von Sublimatlösung zu einer concentrirten wässerigen Lösung von Chinamin als amorpher weifser Niederschlag, der sich schon in wenig Wasser löst. Dieses Verhalten kann benutzt werden, um das Chinamin von dem gröfseren Theil der anderen es begleitenden Alkaloïde zu befreien, da diese mit Sublimatlösung in Wasser ziemlich schwer lösliche Niederschläge geben. Das *jodwasserstoffs. Chinamin-Quecksilberjodid* entsteht auf Zusatz einer Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium zu der wässerigen Lösung von Chinamin als gelber amorpher Niederschlag. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und schmilzt bei etwa 90^{0} zu einer gelben Flüssigkeit. Das *salzs. Chinamin-Platinchlorid* ist ein gelber flockiger Niederschlag. Es ist in Wasser sehr leicht löslich. Goldchlorid erzeugt in der Lösung des salzs. Chinamins einen gelblich-weifsen amorphen Niederschlag von *salzs. Chinamin-Goldchlorid.* Dieses zersetzt sich jedoch sehr rasch, indem es sich unter Abscheidung von Gold purpurroth färbt, während die überstehende Flüssigkeit eine schön rothe Farbe annimmt. — IX. Für das Drehungsvermögen des früher von Ihm (1) beschriebenen *Paytin*'s fand Hesse $\alpha_j = -49{\cdot}5$. — X. Die *amorphen Chinabasen* sind als Zersetzungsproducte der eigentlichen Chinaalkaloïde zu betrachten, da ihre Qualität von der Qualität derjenigen Alkaloïde abhängt, welche in den betreffenden Rinden vorhanden sind. Geben die krystallisirbaren Alkaloïde mit Chlor und Ammoniak keine grüne Färbung, so zeigen dieses Verhalten in der Regel auch die sie begleitenden amorphen Basen, geben aber die krystallisirbaren Substanzen die grüne Färbung, so tritt diese auch bei den amorphen Basen ein. In ersterem Falle besteht die amorphe Substanz aus *Cinchonicin,* in letzterem aus *Chinicin.* Enthalten aber die Rinden gleich-

(1) Jahresber. f. 1870, 884.

zeitig Chinin und Cinchonidin, oder Conchinin und Cinchonin, so ist auch die amorphe Substanz ein Gemisch. Es gelang Hesse, den amorphen Theil der Alkaloïde aus C. succirubra durch successive Fällung mit Ammoniak, Lösung mit Aether u. s. w. in zwei Theile zu zerlegen, wovon der eine Theil mit Chlor und Ammoniak keine grüne Färbung, der andere aber diese Färbung ausgezeichnet gab. Da gewöhnlich angenommen wird, daſs diese amorphen Modificationen der Chinaalkaloïde durch den Einfluſs des Lichtes gebildet werden, so hat Hesse einige hierauf bezügliche Versuche angestellt. Krystallisirtes schwefels. Chinin färbte sich im Sonnenlicht nur auf seiner Oberfläche gelb. Als aber eine schwefelsaure wässerige Lösung von Chinaalkaloïden, in dem Verhältniſs, in welchem die besten Calisayarinden sie enthalten, dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde, färbte sich diese braunroth und enthielt nun eine amorphe rothe Substanz, die sich leicht in Aether löste und Schwefelsäure nicht neutralisirte. Da sich ein solcher Körper in den Chinarinden nicht findet, so ist Hesse der Ansicht, daſs das Licht überhaupt keinen so groſsen Einfluſs auf die Bildung der amorphen Basen habe, als man gewöhnlich annimmt.

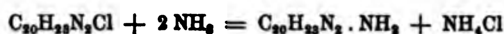
W. Zorn (1) hat in analoger Weise *conc. Salzsäure auf die Alkaloïde der Chinarinden* einwirken lassen, wie dieſs Matthiessen und Wright (2) bei den Opiumalkaloïden gethan haben. Zunächst wurde salzs. *Cinchonin* mit concentrirter (3) Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden hindurch auf 140 bis 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck vorhanden, Bildung von Methyl- oder Aethylchlorid hatte somit nicht stattgefunden. Durch Verdampfen des Röhreninhaltes

(1) J. pr. Chem. [2] 8, 279. — (2) Jahresber. f. 1869, 723. — (3) Die hierzu nöthige Salzsäure muſs durch Sättigen der in Eis und Kochsalz abgekühlten gewöhnlichen concentrirten Salzsäure mit trockenem Chlorwasserstoffgase dargestellt sein. Mit dieser hochconcentrirten Säure verläuft die Reaction in etwa 6 Stunden. Bei Anwendung gewöhnlicher concentrirter Salzsäure tritt die Reaction gar nicht ein.

erhielt Zorn eine dem salzs. Cinchonin ähnliche, aber erst in der 20fachen Menge Wasser lösliche Verbindung, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Salzsäure von mittlerer Concentration beim Verdünnen der Lösung mit Wasser als Krystallmehl niederfällt und sich ohne erheblichen Verlust durch mäfsig conc. Salzsäure auswaschen läfst. Aus Wasser krystallisirt die Verbindung in durchsichtigen sechsseitigen Prismen, die mit reinem Wasser befeuchtet undurchsichtig werden, welche Trübung aber durch Benetzung mit Salzsäure wieder verschwindet. Zorn vermuthet in diesem Verhalten eine Aenderung des Krystallwassergehaltes und darin auch die Ursache, dafs die analytischen Resultate mit keiner möglichen Formel genau übereinstimmen. Die wässerige Lösung der Krystalle reagirt stark sauer und zeigt mit Ausnahme der Fluorescenz alle Reactionen der Cinchoninsalze. Die Formel der neuen Verbindung ist $C_{20}H_{23}N_2Cl + 2HCl + H_2O$, sie zeigt somit eine dem salzs. Chlorcodid (1) analoge Zusammensetzung und Zorn nennt sie deshalb *salzs. Chlorcinchonid.* Ihr Krystallwasser liefs sich nicht direct bestimmen, da die Verbindung bei 120° nichts an Gewicht verliert, bei höherer Temperatur sich aber zu bräunen beginnt. Die gegebene Formel findet ihre Bestätigung durch die Analyse der durch Ammoniak gefällten und aus Alkohol rein erhaltenen Base. Das *Chlorcinchonid* hat die Formel $C_{20}H_{23}N_2Cl + H_2O$ und bildet glänzende Krystallschuppen. Die Krystallwasserbestimmung war hier aus denselben Gründen nicht ausführbar. Da das Chlorcinchonid in seinen Eigenschaften dem Cinchonin sehr nahe steht, versuchte Zorn das Chloratom wieder durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen und so die Muttersubstanz wieder zu regeneriren. Beim Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren trat bei 150° keine Reaction, bei 180° aber eine tiefgehende Zersetzung ein. Auch alkoholische Kalilösung vermochte bei sechsstündigem Erhitzen am Rückflufskühler dem Chlorcinchonid das Chlor nicht zu entziehen und ebenso blieb ein Versuch, das Chlor durch Cyan zu er-

(1) Jahresber. f. 1869, 725.

setzen, ohne Erfolg. Nur wenig besser bewährte sich eine alkoholische Lösung von Ammoniak. Beim Erhitzen auf 150 bis 160° tritt eine Umsetzung ein, das Chlorcinchonid löst sich und der flüssige Röhreninhalt durchzieht sich mit federförmigen Krystallen von Chlorammonium. Es mufste somit eine Reaction nach der Gleichung



$$C_{20}H_{23}N_2Cl + 2\,NH_3 = C_{20}H_{23}N_2 . NH_2 + NH_4Cl$$

stattgefunden haben. Die Untersuchung ergab aber neben Salmiak unverändertes Chlorcinchonid und eine braune harzige Masse von deutlichem Chinolingeruch. Letztere hinterliefs beim Behandeln mit Aether eine krystallinische chlorfreie Verbindung, die möglicher Weise das gesuchte Amidocinchonid war, wegen zu geringer Menge aber keine nähere Untersuchung zuliefs. Auch die in Aether übergegangene und nach dem Verdunsten desselben zähflüssige Masse war chlorfrei. Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Chlorcinchonid versuchte Zorn eine Verbindung von der Formel: $C_{20}H_{24}N$ (Cinchonin minus Sauerstoff) zu erhalten. Nach längerem Einwirken von 5procent. Natriumamalgam auf eine alkoholische Chlorcinchonidlösung versetzte Er die warme Flüssigkeit bis zur beginnenden Trübung mit Wasser und liefs erkalten. Dabei schieden sich mikroskopisch kleine Sphärokrystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt völlig weifs, in Säuren aber mit intensiv gelber Farbe löslich sind. Mit conc. Schwefelsäure und etwas chroms. Kali geben sie eine blutrothe Färbung. Die Analyse zeigte, dafs das Chlor nicht durch Wasserstoff ersetzt war, sondern dafs die neue Verbindung mit dem Chlorcinchonid isomer ist. Neben dieser krystallisirbaren Substanz war bei der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf das Chlorcinchonid noch eine zweite, in Aether leicht lösliche und dadurch leicht ausziehbare Verbindung erhalten worden. Ihre ätherische Lösung besitzt schön violette Fluorescenz, giebt beim Verdunsten eine gelbe, spröde, völlig amorphe Masse, die weder für sich, noch in Form eines Salzes krystallisirbar, aber chlorhaltig ist. Sie repräsentirt also eben so wenig die erwartete Verbindung. Wie Zorn vermuthet findet bei der

angeführten Behandlung des Chlorcinchonids überhaupt entweder keine Chlorsubstitution, sondern eine Wasserstoffaddition statt, oder es treten vielleicht auch beide Reactionen gleichzeitig auf. Für letztere Ansicht spricht auch die Zusammensetzung des aus dem amorphen Producte durch Einwirkung von conc. Salpetersäure entstehenden Derivates. Beim Zusammenbringen der in Aether löslichen Substanz mit conc. Salpetersäure findet eine lebhafte Reaction statt und es entsteht eine *Nitroverbindung*, die sich beim Verdünnen mit Wasser als voluminöser gelber Niederschlag abscheidet. Sie ist nicht krystallisirbar, löst sich nur in conc. Säuren und fällt beim Verdünnen dieser Lösungen wieder heraus. Entzündet verbrennt sie rasch ohne Explosion, unter Hinterlassung einer schwerverbrennlichen Kohle. Zorn leitet diese Nitroverbindung von einem Wasserstoffadditionsproduct des Chlorcinchonins ab und giebt ihr die Formel $C_{20}H_{23}N_2Cl + 4(NO_2)$. Eine vorgenommene Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung entsprachen dieser Zusammensetzung, der Chlorgehalt blieb aber hinter der berechneten Menge zurück, so dafs Zorn vermuthet, dafs die untersuchte Substanz ein Gemenge einer chlorfreien und einer chlorhaltigen Verbindung war. — Das Verhalten des Chlorcinchonids veranlafste Zorn, zunächst die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf reines *Cinchonin* zu untersuchen. Wird essigs. Cinchonin in stark saurer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so tritt anfangs nur schwache Wasserstoffentwicklung auf, die bei weiterem Amalgamzusatze nach einiger Zeit stürmisch wird und in der Flüssigkeit scheidet sich eine ölartige Schichte ab, deren Menge beim Erkalten noch zunimmt und die sich leicht durch einen Scheidetrichter trennen läfst (1). In der wässerigen Lösung des Oeles bewirkt Ammoniak einen

(1) Löst man das Oel in Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol und filtrirt, so färbt sich das gelbliche Filtrat beim Erwärmen tief weinroth. Beim Schütteln der Flüssigkeit oder beim Durchleiten von Luft verschwindet die Färbung sofort, kehrt aber nach kurzer Zeit, besonders im Sonnenlichte wieder. Welcher Körper diese Farbenerscheinung bietet, konnte Zorn nicht ermitteln; die aus dem Oele rein erhaltenen Verbindungen zeigen diese Eigenschaft nicht.

weifsen Niederschlag, der zunächst zur Trennung seiner Bestandtheile mit Aether ausgezogen wird, wobei der gröfsere Antheil ungelöst bleibt, ein kleinerer Theil in Lösung geht. Der in Aether unlösliche Rückstand löst sich besonders in der Siedhitze leicht in Alkohol und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus dieser Lösung erhält man die reine Substanz in Form von wasserfreien, lebhaft glänzenden Schüppchen. Die Formel der neuen Verbindung ist $C_{20}H_{26}N_2O$. Sie läfst sich somit als Cinchonin + 2 Mol. Wasserstoff betrachten und Zorn bezeichnet sie als (krystallisirtes) *Hydrocinchonin*. Wird diese Base mit einer zu ihrer Lösung unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure behandelt, so scheiden sich beim Erkalten der erhaltenen Lösung lange Krystallnadeln aus, die das wasserfreie neutrale schwefels. Hydrocinchonin $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{26}N_2O\,.\,HO \\ C_{20}H_{26}N_2O\,.\,HO \end{matrix}\right\} SO_2$ repräsentiren. — Da das Hydrocinchonin durch einfache Wasserstoffaddition aus dem Cinchonin entsteht, versuchte Zorn, wie weit der darin enthaltene Wasserstoff sich durch Alkoholradicale ersetzen lasse. Er erhitzte krystallisirtes Hydrocinchonin mit Aethylbromid in zugeschmolzenen Röhren auf 100°. Dabei wurde der Röhreninhalt roth und in Wasser völlig löslich. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung resultirte eine tief rothgefärbte syrupartige Masse, die nach dem Behandeln mit absolutem Alkohol ein weifses Pulver hinterliefs, das in Wasser sehr leicht löslich war und beim Eindampfen der wässerigen Lösung in grofsen farblosen Rhomboëdern auskrystallisirte. Die Analyse ergab die Formel $C_{20}H_{23}N_2O + 2(C_2H_5Br)$ und Zorn nennt diese Verbindung *Diäthylcinchonindibromid*. Dasselbe unterscheidet sich von dem Aethylcinchoninbromid durch den Mehrgehalt von 1 Mol. Aethylbromid, seine Löslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in Alkohol. Seine Lösung wird durch Alkalien nicht gefällt, aber bald tritt in der alkalischen Flüssigkeit eine tiefgehende Zersetzung ein und die Farbe wird dunkelbraun. Durch Digeriren der Diäthylcinchonindibromidlösung mit feuchtem Silberoxyd entsteht eine stark alkalische Flüssigkeit, welche sich aber sofort in gleicher Weise zersetzt. — Bei der Behandlung

des Cinchonins mit nascirendem Wasserstoff entsteht aufser dem Hydrocinchonin noch eine in Aether lösliche Verbindung. Sie beträgt von dem aus der wässerigen Lösung der ölartigen Schichte durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag nur einen kleinen Antheil, kann aber durch ein etwas modificirtes Verfahren leicht in gröfserer Menge erhalten werden. Zorn versetzt eine Lösung von essigsaurem Cinchonin mit so viel Alkohol, dafs in der Siedhitze alles freiwerdende Cinchonin gelöst bleiben kann und behandelt nun längere Zeit mit Natriumamalgam. Versetzt man dann die heifse, alkalisch reagirende Flüssigkeit mit dem gleichen Volum Wasser, so scheidet sich sofort die ölige Schichte ab, deren Menge beim Erkalten noch beträchtlich zunimmt. In Aether löst sich dieselbe fast vollständig und der geringe Rückstand ist krystallisirbares Hydrocinchonin. Da letzteres in Aether nicht absolut unlöslich ist, geht etwas davon mit in Lösung. Durch nochmaliges Lösen in wenig Aether läfst sich aber die zweite Verbindung leicht davon befreien. Die schön violett fluorescirende ätherische Lösung hinterläfst beim Verdunsten des Lösungsmittels eine gelbliche, völlig amorphe Masse von schwach süfslichem Geruch. Diese neue Verbindung hat die Formel $C_{20}H_{28}N_2O$ und da die Base, sowie alle ihre Verbindungen und Derivate amorph sind, bezeichnet sie Zorn als *unkrystallisirbares Hydrocinchonin*. Dasselbe unterscheidet sich von dem krystallisirbaren Hydrocinchonin durch einen Mehrgehalt von 2 At. Wasserstoff, von dem Cinchonin durch ein Plus von 4 At. Wasserstoff. Diese 4 Wasserstoffatome lassen sich leicht durch die Nitrogruppe ersetzen. Zorn löst zu diesem Zwecke das unkrystallisirbare Hydrocinchonin in verdünnter Salpetersäure auf und setzt dieser Lösung allmählich rothe rauchende Säure zu (1). Die Reaction verläuft ruhig und die tiefrothbraune Lösung scheidet bei Wasserzusatz die *Nitroverbindung* ab. Dieselbe erscheint als ein rein gelbes amorphes Pulver, das in Alkohol,

(1) Beim directen Eintragen der Verbindung in die rothe rauchende Säure ist eine Entzündung fast unvermeidlich.

Aether und Benzol nahezu unlöslich ist, von conc. Säuren gelöst, beim Verdünnen mit Wasser aber abgeschieden wird. Erhitzt explodirt die Verbindung nicht, entzündet sich aber und verbrennt rasch unter Zurücklassung einer schwer verbrennlichen Kohle. Die Zusammensetzung dieser Nitroverbindung ist $C_{20}H_{24}N_2O + 4(NO_2)$. Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure läfst sich die Verbindung amidiren, aber die Eigenschaften der Amidoverbindung sind derart, dafs eine nähere Untersuchung bis jetzt unmöglich war. — Zorn hat auch das Verhalten des unkrystallisirbaren Hydrocinchonins zu Chlor untersucht. Chlorgas ruft beim Einleiten in die salzs. Lösung des unkrystallisirbaren Hydrocinchonins eine starke Erwärmung hervor, die Flüssigkeit wird tief rothgelb und auf Zusatz von Wasser entsteht ein voluminöser gelber Niederschlag, der in conc. Säuren leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt wird. In Alkohol ist er ebenfalls leicht löslich, in Aether unlöslich. Krystallisirt kann er nicht erhalten werden. Mit absolutem Aether gewaschen besitzt er die Formel $C_{20}H_{22}NOCl_6 + {}^1/_2H_2O$. Dieses *sechsfach-gechlorte Hydrocinchonin* hält das Chlor sehr fest gebunden, so dafs diefs nicht mehr durch salpeters. Silber ausfällbar ist. Krystallwasserbestimmung gelingt nicht, da sich die Verbindung in der Wärme zersetzt. Neben dem sechsfach gechlorten Hydrocinchonin entsteht gleichzeitig noch ein Spaltungsproduct desselben, das bei dem Ausfällen mit Wasser der Flüssigkeit einen aromatischen Geruch verleiht. Diese flüchtige Verbindung läfst sich durch Ausziehen mit Aether (1), Verdampfen des Lösungsmittels und Destillation mit Wasserdampf rein erhalten. Sie krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 135° schmelzen, in Alkohol sehr leicht, in Aether etwas schwieriger, in Wasser aber nicht löslich sind. Die Analyse ergab die Formel $C_{11}H_7Cl_4N$, übereinstimmend mit der Zusammensetzung des vierfach-gechlorten Cryptidins (2). Auf welche Weise dieser inter-

(1) Der Aether mufs frei von Alkohol sein, da sonst das Gemenge beider Verbindungen zusammenbackt und dadurch das Ausziehen des Spaltungsproductes sehr erschwert wird. — (2) Jahresber. f. 1863, 431.

essante Körper entsteht, läfst Zorn unentschieden. Seine Bildung berechtigt aber zu dem Schlusse, dafs in dem Cinchonin ein Radical mit 11 Kohlenstoffatomen enthalten sein mufs und dafs die Körper der Chinolinreihe zum Cinchonin in naher Beziehung stehen. — Wie das krystallisirte Hydrocinchonin hat Zorn auch das unkrystallisirbare der Behandlung mit Aethylbromid unterworfen. Nach dem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° resultirte eine in Wasser lösliche amorphe Masse von stark saurer Reaction. Ammoniak fällt ihre wässerige Lösung anfangs weifs und erdig, aber bald zersetzt sich der Niederschlag und macht eine Reindarstellung der Verbindung unmöglich. Wie es scheint, ist selbst nach wiederholter Behandlung des Niederschlages mit Aethylbromid die Aethylirung keine vollständige. Da die so erhaltenen Producte nicht analysirbar waren, versuchte Zorn aus dem durch 2malige Behandlung mit Aethylbromid gewonnenen Salze durch Nitrirung ein analysirbares Derivat zu bekommen, was ihm auch gelang. Aufser in der Zusammensetzung unterscheidet sich die neue Verbindung von dem aus dem krystallirbaren Hydrocinchonin erhaltenen Nitrokörper dadurch, dafs sie weniger leicht abbrennt und durch Ammoniak nicht roth gefärbt wird. Zorn giebt ihr die Formel $C_{20}H_{22}(C_2H_5)_4(NO_2)_4N_2OBr_2$. Dieselbe läfst sich dahin interpretiren, dafs zunächst aus dem Hydrocinchonin durch Behandlung mit Aethylbromid die Verbindung $C_{20}H_{26}(C_2H_5)_2N_2O$. 2 HBr, bei weiterer Einwirkung von Aethylbromid auf die daraus durch Ammoniak gefällte Base $C_{20}H_{26}(C_2H_5)_2N_2O$ das Ammoniumsalz $C_{20}H_{26}(C_2H_5)N_2O + 2(C_2H_5Br)$ entsteht. Eine Substitution von 4 At. Wasserstoff durch 4 NO_2-Gruppen liefert dann die analysirte Nitroverbindung. — Schliefslich hat Zorn auch die wichtigsten übrigen Chinaalkaloïde in ihrem Verhalten zu conc. Salzsäure untersucht. Wird salzs. *Cinchonidin* mit der hoch concentrirten Salzsäure in bekannter Weise auf 140 bis 150° erhitzt, so findet eine Umsetzung statt. Der Röhreninhalt läfst sich mit Wasser ohne Krystallabscheidung verdünnen und Ammoniak fällt aus der wässerigen Lösung die Base als weifsen voluminösen Niederschlag, der sich in Alkohol lösen

und dann krystallisirt erhalten läfst. Die reine Base besteht aus stark perlmutterartig glänzenden Schüppchen und besitzt die Formel $C_{20}H_{23}N_2Cl + H_2O$, ist also isomer mit Chlorcinchonid. Zorn nennt sie deshalb *Chlorcinchonidid*. — Erhitzt man in gleicher Weise schwefels. *Chinin* mit conc. Salzsäure, so findet beim Verdünnen des Röhreninhaltes mit $^1/_2$ Vol. Wasser eine ausgezeichnete Krystallisation statt und man erhält leicht Krystalle von $^1/_2$ cm Länge (1). In Wasser und in absolutem Alkohol sind diese Krystalle sehr leicht löslich und müssen deshalb mit mäfsig conc. Salzsäure gewaschen werden; ebenso lassen sie sich nicht ohne Zersetzung bei 100° trocknen und man mufs sie zu diesem Zwecke längere Zeit über Aetzkali im Vacuum stehen lassen. Die wässerige Lösung der Krystalle reagirt stark sauer, ist völlig frei von Schwefelsäure, zeigt keine Fluorescenz und wird durch Chlorwasser und Ammoniak nicht mehr grün gefärbt. Das *salzs. Salz* besitzt die Formel $C_{20}H_{23}N_2OCl + ClH + H_2O$. Die Base selbst, die durch Ammoniak als weifser, voluminöser, leicht zusammenbackender Niederschlag abgeschieden wird, hat Zorn nicht analysirt. Wie die Formel der salzsauren Verbindung zeigt, kann nur eins der beiden im Chinin enthaltenen Sauerstoffatome als Hydroxyl herausgenommen und durch Chlor ersetzt werden, weshalb Zorn es für sehr wahrscheinlich hält, dafs das Chinin nur eine Hydroxylgruppe besitzt. In diesem Falle erhellt schon von vornherein die Unmöglichkeit, durch Behandlung von Monochlorcinchonin mit alkoholischer Kalilösung eine mit dem Chinin identische Base zu erhalten. Da das Cinchonin nach den Versuchen von Zorn einmal die Hydroxylgruppe besitzt, so mufs das daraus auf bezeichnete Weise darstellbare Oxycinchonin 2 Hydroxylgruppen enthalten und kann daher mit dem Chinin nur isomer sein. — *Chinidin* liefert endlich bei gleicher Behandlung mit hoch concentrirter Salzsäure ebenfalls ein Chlorsubstitutionspro-

(1) Durch directes Eindampfen des Röhreninhaltes erhält man die Verbindung als schweres krystallinisches Pulver in einer syrupartigen Mutterlauge, die das Reinigen sehr erschwert.

duct. Aus dem mit 1/2 Vol. Wasser verdünnten Röhreninhalt scheiden sich große glänzende Prismen ab, die Aehnlichkeit mit dem salzs. Chlorcinchonid besitzen, sich von diesem aber leicht durch ihre grüne Färbung durch Chlorwasser und Ammoniak unterscheiden. Ammoniak fällt aus der wässerigen Lösung die stark chlorhaltige Base. Da nur eine geringe Menge reinen Chinidins zur Verfügung stand, konnte Zorn keine genauere Untersuchung ausführen, hält aber die Formel $C_{20}H_{23}N_2OCl$ + HCl für die der neuen Verbindung wahrscheinlich zugehörige. Eine vorläufige Chlorbestimmung entsprach derselben. Demnach würde, wie bei den übrigen Chinabasen, auch bei dem Chinidin 1 Hydroxyl gegen Chlor ausgetauscht.

J. D. Boeke (1) empfiehlt, um *Chinin* in schönen Krystallnadeln zu erhalten, Chloroform als sehr geeignetes Lösungsmittel.

J. F. Albers (2) theilt mit, dafs wie vor einigen Jahren (3), so auch neuerdings *schwefels. Chinin mit Wasser imprägnirt* im Handel vorkomme. Statt des normalen Wassergehaltes von 14·44 Proc. fand Er in einigen Proben 19·92 Proc.

Nach T. H. Hustwick (4) besteht der Niederschlag, welchem man bei der Bereitung von *Chinintinctur* durch Auflösen von Chininsulfat in Orangeschalentinctur begegnet, aus wenig mehr als schwefels. Kalk.

Wie P. T. Austen (5) in einer vorläufigen Notiz berichtet, hat Er durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Mekonsäure und Chinin das *mekons. Chinin* in Form eines weifsen flockigen Niederschlages erhalten. Derselbe ist in heifsem Wasser löslich. Die Lösung giebt die Reaction sowohl auf die Säure, als auch auf die Base und beim Erkalten schiefst das Salz in schönen Krystallen an, welche der Formel $C_7H_2(C_{20}H_{24}N_2O_2)O_7$ entsprechen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 488; Dingl. pol. J. **228**, 400. — (2) Arch. Pharm. [3] **9**, 28. — (3) Jahresber. f. 1862, 368. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **8**, 722. — (5) Am. Chemist (1878) **8**, 410; Pharm. J. Trans. [3] **8**, 1016.

Rieckher (1) bespricht neben anderen Eisenpräparaten der Pharm. Germ. auch das *Chininum ferro-citricum*, das nach Ihm besser als Chininum citricum ferratum bezeichnet würde. Die vorgeschriebene Darstellungsweise findet Er wenig entsprechend, indem bei der geringen Wassermenge und dem gelinden Erhitzen nur wenig Eisen in Lösung geht. Ebenso verwirft Er die Vorschrift, wonach in die eingedampfte Lösung von citrons. Eisenoxyduloxyd trockenes Chinin eingetragen werden soll, während doch alle übrigen Pharmacopöen das aus schwefels. Chinin gefällte, noch feuchte und deſshalb leichter lösliche Chinin vorschreiben. Das deutsche Präparat verbindet aber endlich mit einer schwankenden Zusammensetzung noch den Uebelstand, daſs sich seine einzelnen Bestandtheile nicht auf einfache Weise bestimmen lassen, indem z. B. das Chinin nicht mehr durch Ammoniak fällbar ist.

Wie A. W. Gerrard berichtet (2) sind die im englischen Handel vorkommenden Präparate von *Chininum ferro-citricum* nichts weniger als mit der Pharmacopöe übereinstimmend und von acht verschiedenen Proben entsprach nur eine der gesetzlichen Vorschrift.

A. C. Oudemans jr. (3) erhielt ein neues *Chininhydrat* von der Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 9H_2O$, indem Er die Lösung von reinem schwefels. Chinin bei 15° in eine überschüssige verdünnte Ammoniaklösung eintröpfelte. Das neue Hydrat, für dessen Differenz im Wassergehalt Oudemans um so weniger eine Ursache anzugeben vermag, als Er sonst bei gleichem Verfahren und gleicher Temperatur stets das Hydrat mit 3 Mol. Wasser erhielt, besitzt ein spec. Drehungsvermögen von —110°, ist amorph und verliert schon an der Luft ziemlich schnell Wasser. Daſs bei dem neuen Präparate kein hygroskopisches oder aufgesogenes Wasser im Spiele war, geht daraus hervor, daſs das Pulver beim starken Pressen zwischen Flieſspapier Nichts abgab.

(1) N. Jahrb. Pharm. **40**, 210. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **8**, 763. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1165.

O. **Eberbach** (1) hat einige im amerikanischen Handel häufig vorkommende Eisenelixire, die *Chinaalkaloïde* und zum Theil auch Strychnin enthalten, qualitativ und in Bezug auf den Gesammtgehalt an Alkaloïden auch quantitativ untersucht. Dabei hat Er gefunden, dafs sämmtliche Präparate in ihrer Zusammensetzung sehr schwankend sind und dafs die gefundene Menge an Alkaloïden hinter der erwarteten meist beträchtlich zurückbleibt.

H. **Hlasiwetz** (2) berichtet in einer vorläufigen Mittheilung, dafs es H. **Weidel** gelungen sei, unter Seiner Anleitung *stickstofffreie, aber sauerstoffhaltige Verbindungen aus einigen Alkaloïden* darzustellen. Diese wohlcharakterisirten Verbindungen wurden bereits aus *Cinchonin*, *Berberin* und *Veratrin* erhalten, doch scheinen auch alle übrigen ächten Alkaloïde sich in derselben Weise zu verhalten. Durch eine in besonderer Weise geleitete Oxydation wurden aus *Cinchonin* zwei stickstoffhaltige Verbindungen gewonnen, deren eine die Natur einer Säure besitzt, sehr gut krystallisirt und sehr schön krystallisirte Salze giebt. Beim Behandeln mit nascirendem Wasserstoffe entläfst diese Säure ihren Stickstoff als Ammoniak und geht in eine stickstofffreie, starke dreibasische Säure über, die ebenfalls gut krystallisirt. Die zweite bei der Oxydation des Cinchonins auftretende Verbindung krystallisirt ebenfalls gut, ist aber noch nicht näher untersucht. Die bis jetzt erhaltenen Resultate scheinen den Schlufs zu gestatten, dafs in dem Cinchonin, welches die Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ besitzt, zwei Atomgruppen, deren eine C_{11}, die andere C_9 einschliefst, vereinigt sind; jene Säure, deren Stickstoff eliminirbar ist, scheint von der Gruppe mit C_{11}, die andere Verbindung von jener mit C_9 (zugleich der Kohlenstoffgehalt des Chinolins) abzustammen.

J. D. **Boeke** (3) sieht sich durch diese Mittheilung von **Hlasiwetz** zu der vorläufigen Erklärung veranlafst, dafs auch

(1) Am. Pharm. Ass. Proc. 1872, 264. — (2) Ann. Chem. Pharm. **167**, 88; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 554 (Corresp.); Chem. Centr. 1873, 167. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 488.

Er das gleiche Ziel mit Erfolg angestrebt hat. Er fand nämlich, dafs eine Mischung von *Chinin* mit gepulvertem Zinknatrium und überschüssigem Zinkstaube in einer Verbrennungsröhre zum schwachen Rothglühen erhitzt eine stickstofffreie, nach Kümmelöl riechende Flüssigkeit liefert. Der geglühte Röhrenrückstand enthielt Cyannatrium. Wegen zu geringer Menge konnte Er das Destillat nicht reinigen; dennoch gab eine Verbrennung des rohen Destillates Zahlen, welche auf ein Verhältnifs von Kohlenstoff zu Wasserstoff wie 10 : 14 oder wie 9 : 12 hinwiesen. — *Cinchonin* verhielt sich ähnlich.

A. Gubler (1) bespricht in einem gröfseren Aufsatze die neueren physiologischen Untersuchungen über die Alkaloïde des *Opiums*.

C. R. A. Wright (2) giebt in einer längeren Abhandlung über die theilweise von Ihm (3) allein, theilweise von Ihm und Anderen (4) in Untersuchung genommenen Opiumbasen folgende, die *Codeïn-* und *Morphinabkömmlinge* enthaltende Uebersicht :

(1) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 26 u. 87. — (2) Chem. News **27**, 287, auch 129. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 268 (Corresp.) — (4) E. L. Mayer und C. R. A. Wright, Chem. Soc. J. [2] **11**, 211 u. 1082; Monit. scientif. [3] **3**, 659; Matthiessen u. Wright, Jahresber. f. 1869, 723, 725; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1110.

Abkömmlinge, x C_{36} enthaltend. (Codeïn-Gruppe.)

Name der Base (1).	Formel.	Ursprung.	Verhältniß zu Codeïn, $\overline{C}$.
		Mono-Reihe.	
———	$C_{36}H_{43}ClN_2O_6$	Codeïn + HCl	$\overline{C} + HCl$
Chlorocodid	$C_{36}H_{40}Cl_2N_2O_4$	„ + „	$\overline{C} + 2\,HCl - 2\,H_2O$
———	$C_{36}H_{43}BrN_2O_6$	„ + HBr	$\overline{C} + HBr$
Bromocodid	$C_{36}H_{40}Br_2N_2O_4$	„ + „	$\overline{C} + 2\,HBr - 2\,H_2O$
		Di-Reihe.	
Dicodeïn	$C_{72}H_{84}N_4O_{12}$	{Codeïn + H_3PO_4 / „ + H_2SO_4}	$\overline{C}_2$
———	$C_{72}H_{83}ClN_4O_{11}$	Dicodeïn + HCl	$\overline{C}_2 + HCl - H_2O$
		Tri-Reihe.	
Tricodeïn	$C_{108}H_{126}N_6O_{18}$	Codeïn + H_2SO_4	$\overline{C}_3$
———	$C_{108}H_{114}N_6O_{12}$	Tricodeïn + HCl	$\overline{C}_3 - 6\,H_2O$
		Tetra-Reihe.	
Tetracodeïn	$C_{144}H_{168}N_8O_{24}$	{Codeïn + H_3PO_4 / „ + H_2SO_4 / Dicodeïn + H_2SO_4}	$\overline{C}_4$
		$(\overline{C} + H_4)_2$*-Reihe.*	
Deoxycodeïn	$C_{72}H_{84}N_4O_8$	Codeïn + HBr	$(\overline{C} + H_4)_2 - 4\,H_2O$
		$(\overline{C} - H)_4$*-Reihe.*	
Bromotetracodeïn	$C_{144}H_{166}Br_2N_8O_{24}$	Codeïn + HBr	$(\overline{C} - H)_4 + 2\,HBr$
Chlorotetracodeïn	$C_{144}H_{166}Cl_2N_8O_{24}$	Bromotetracodeïn + HCl	$(\overline{C} - H)_4 + 2\,HCl$

(1) Basen, deren Untersuchung noch nicht erschöpft ist, sind ohne Namen.

Abkömmlinge, x C_{34} enthaltend. (Morphin-Gruppe.) [Als Ausgangspunkte dienten von Codeïn stammende Basen.]

Name der Base	Formel.	Ursprung.	Verhältniſs zu Morphin, $\overline{M}$.
		Di-Reihe.	
Apomorphin (Tetrapodimorphin)	$C_{68}H_{68}N_4O_8$	{Codeïn + HCl, bei 150° / Chlorocodid + Cl, bei 150°}	$\overline{M}_2 - 4H_2O$
Diapodimorphin	$C_{68}H_{72}N_4O_{10}$	Codeïn + HCl, bei 100°	$\overline{M}_2 - 2H_2O$
		Tetra-Reihe.	
Tetrapotetramorphin	$C_{136}H_{144}N_8O_{20}$	Codeïn + HCl, bei 100°	$\overline{M}_4 - 4H_2O$
		$(\overline{M} + H_4)_2$-***Reihe.***	
Deoxymorphin	$C_{68}H_{76}N_4O_8$	{Codeïn + HBr / Bromocodid + HBr}	$(\overline{M} + H_4)_2 - 4H_2O$
		$(\overline{M} + H_2)_4$-***Reihe.***	
———	$C_{136}H_{156}JN_8O_{20}$	Dicodeïn + HJ + P	$(M + H_2)_4 + HJ - 4H_2O$
		$(\overline{M} + H_4)_4$-***Reihe.***	
———	$C_{136}H_{172}J_4N_8O_{24}$	Codeïn + HJ + P, bei 100°	$(\overline{M} + H_4)_4 + 4HJ$
———	$C_{136}H_{164}J_4N_8O_{20}$	„ „ „ „ „ „ 115°	$(\overline{M} + H_4)_4 + 4HJ - 4H_2O$
———	$C_{136}H_{162}J_2N_8O_{20}$	Vorstehende Base mit H_2O behandelt	$(\overline{M} + H_4)_4 + 2HJ - 4H_2O$
———	$C_{136}H_{161}JN_8O_{20}$	do. do. do.	$(\overline{M} + H_4)_4 + HJ - 4H_2O$
———	$C_{136}H_{160}N_8O_{20}$	do. do. do.	$(\overline{M} + H_4)_4 - 4H_2O$
		$(\overline{M} + H_8)_4$-***Reihe.***	
———	$C_{136}H_{164}J_4N_8O_{12}$	Codeïn + HJ + P, bei 135°	$(\overline{M} + H_8)_4 + 4HJ - 12H_2O$
———	$C_{136}H_{176}N_8O_{20}$	Vorstehende Base mit H_2O behandelt	$(\overline{M} + H_8)_4 - 4H_2O$
———	$C_{136}H_{178}J_2N_8O_{20}$	Vorstehende Base mit HJ behandelt	$(\overline{M} + H_8)_4 + 2HJ - 4H_2O$
		$(\overline{M} - H)_4$-***Reihe.***	
Bromotetramorphin	$C_{136}H_{150}Br_2N_8O_{24}$	{Codeïn + HBr / Bromocodid + HBr}	$(\overline{M} - H)_4 + 2HBr$
Chlorotetramorphin	$C_{136}H_{150}Cl_2N_8O_{24}$	Bromotetramorphin + HCl	$(\overline{M} - H)_4 + 2HCl.$

Beide Gruppen lassen sich durch die allgemeinen Formeln

$$(\bar{C} \pm H_p)_x + m\,HX - n\,H_2O \text{ und } (\bar{M} \pm H_p)_x + m\,HX - n\,H_2O$$

ausdrücken, in denen p variirt von 0 bis 8, x von 1 bis 4, m von 0 bis 4, n von 0 bis 12, und X für Cl, Br oder J steht.

E. L. Mayer und C. R. A. Wright (1) berichten über *Oxydations- und Zersetzungsproducte von Morphinderivaten.* Beim Erhitzen von salzs. *Apomorphin* mit überschüssiger Aetzkalilösung löst sich die anfangs niedergehende Base wieder und durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft tritt rasche Bräunung ein. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure zieht Aether unter schön purpurvioletter Färbung einen eigenthümlichen Farbstoff $C_{43}H_{34}N_2O_7$ aus, welcher in indigoblauen Flocken niedergeschlagen wird durch Salzsäure aus der beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Alkalien sich absondernden grasgrünen wässerigen Schicht. *Diapomorphin* und *Dioxymorphin* geben gleichfalls diesen blauen Körper, aber keines der Monomorphinderivate noch auch der Abkömmlinge der Tetrareihe (siehe S. 812) liefert ihn. Die Monomorphinabkömmlinge (Hydrochlorate) zerfallen beim allmählichen Erhitzen auf 150 bis 160° und liefern beim Destilliren mit Aetzkali kleine Mengen von Methylamin und Pyridin. Die Tetraderivate geben Methylamin aber kein Pyridin und die Diderivate (siehe S. 812) liefern gar keine flüchtigen Basen.

Heubel (2) will, entgegen den Versuchen von H. Vohl und H. Eulenburg (3), *Nicotin in dem Tabakrauche* physiologisch und chemisch nachgewiesen haben. Nach Ihm ist das Nicotin in dem Rauche in Form eines Salzes enthalten, das in der Wärme weit widerstandsfähiger ist als die reine Base.

A. Falk (4) bringt eine toxikologische Studie über das *Hydrocotarnin* (5). Nach Ihm zeigt die Vergiftung mit diesem Alkaloïde grofse Aehnlichkeit mit der durch Codeïn und die an

(1) Chem. News 27, 317; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 328; Chem. Centr. 1873, 582. — (2) Centralbl. med. Wissensch. 1872, Nr. 14; Dingl. pol. J. 207, 343. — (3) Jahresber. f. 1871, 821. — (4) Inauguraldissert., Marburg 1872; im Ausz. N. Rep. Pharm. 22, 321. — (5) Jahresber. f. 1871, 774.

Kaninchen angestellten Versuche stellen bezüglich der Intensität der Wirkung das Hydrocotarnin zwischen Codeïn und Morphium.

C. Ewers (1) hat die physiologische Wirkung des aus Aconitum ferox nach der Methode von Duquesnel (2) krystallinisch erhaltenen *Aconitins* untersucht und gefunden, daſs dasselbe mit dem deutschen Aconitin in seiner Action auf das Herz, die Respiration und das Nervensystem qualitativ eine groſse Uebereinstimmung zeigt, an Intensität der Wirkung das aus Aconitum Napellus gewonnene Alkaloïd aber weit übertrifft.

F. A. Flückiger (3) hat mit einer von Adrian erhaltenen kleinen Probe von *krystallisirtem Digitalin* Versuche angestellt, deren Resultate mit den von Nativelle (4) gemachten Angaben mehrfach im Widerspruche stehen, weshalb Er glaubt, daſs man bei der Darstellung dieses Alkaloïdes bis jetzt noch kein absolut constantes Product erhalten hat. Flückiger fand das krystallisirte Digitalin aus mikroskopisch kleinen doppelbrechenden Blättchen von nicht bestimmbarer Form bestehend. Ueber concentrirter Schwefelsäure verloren sie 6·8 Proc. Wasser, nahmen aus der Luft aber nur wieder 2·4 Proc. auf. In Aether sind sie schwer löslich, sehr reichlich indessen in Chloroform, bei dessen langsamem Abdunsten sich das Alkaloïd aber zum gröſsten Theile amorph, zum kleineren in Form von federförmigen Krystallen abscheidet. Concentrirte Salzsäure bewirkte in der Kälte keine Färbung der Probe; beim gelindesten Erwärmen aber wurde die Säure gelb, die nicht gelöste Substanz tief dunkelgrün. Statt der grünen, durch Bromdampf in kirschroth überzuführenden Färbung erhielt Flückiger bei Berührung Seiner Probe mit concentrirter Schwefelsäure eine schwärzlichbraune Färbung, die durch Brom nicht verändert, durch Wasser aber in Grün übergeführt wurde. Beim Eintragen der Probe in erwärmte verdünnte Schwefelsäure wurde

(1) Dissert., Dorpat 1878; Russ. Zeitschr. Pharm. 1878, 705. — (2) Jahresber. f. 1872, 759. — (3) N. Jahrb. Pharm. 39, 129. — (4) Jahresber. f. 1872, 762.

letztere je nach ihrer Concentration schmutzigbraun bis violett, auf Wasserzusatz aber wieder grün. Salpetersäure (1·2 spec. Gew.) bewirkte keine Veränderung; rauchende Säure färbte unrein rothviolett, nach Verdünnung mit Wasser grün. Königswasser rief in der Kälte keine Veränderung hervor. Ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure verhielt sich wie letztere allein. Concentrirte Schwefelsäure, mit wenig Salpeter oder chroms. Kalium versetzt, färbte das Digitalin braun, beziehungsweise gelb. Wasser rief auch hier wieder die grüne Färbung hervor. Chloralhydrat liefs selbst in der Siedhitze keine sichtbare Veränderung der Probe erkennen, während wasserfreies Chloral das Digitalin mit gelblicher, dann grünlicher Farbe löste. Beim Erwärmen ging letztere in violett und später in tief dunkelgrün über. Die schönste Reaction erhielt Flückiger mit Phosphorsäure, indem Er in einem Uhrglase die officinelle Säure so weit wie möglich concentrirte und ohne zuvor erkalten zu lassen das Digitalin eintrug. Seine Probe wurde dabei intensiv rein grün, die Säure selbst gelb gefärbt. Diese wie die oben erwähnten Grünfärbungen blieben Tage hindurch unverändert.

Obwohl genau nach den Nativelle'schen (1) Angaben arbeitend, erhielt N. Goerz (2) bei der Verarbeitung von Digitalisblättern wesentlich andere Resultate, als sie zu erwarten waren. Er hatte aus 3000 g Blättern nur 15 mg einer in seinem Aeufseren dem Digitalin entsprechenden Verbindung, 4·27 g Digitin und 12·98 g Digitaleïn erhalten, während Er auf Gewichtsmengen von 3 g, beziehungsweise 9 und 30 g hätte rechnen dürfen. Ueberdiefs erwies sich aber die als krystallisirtes Digitalin erhaltene Verbindung als völlig wirkungslos. Goerz giebt zu, dafs die von Ihm verarbeitete Digitalis vielleicht ärmer an den Digitalisstoffen gewesen sei, als die von Nativelle untersuchte französische Drogue, glaubt aber auch anderer-

(1) Jahresber. f. 1872, 762. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 1878, 385 u. 417.

seits, dafs die Beschreibung zur Darstellung des krystallisirten Digitalins von Nativelle so mangelhaft und unvollständig gegeben sei, dafs danach nicht mit Erfolg gearbeitet werden könne. Aus der Mutterlauge, aus welcher das Digitin auskrystallisirt war, erhielt Goerz durch Behandlung mit Chloroform eine sich fettig anfühlende Masse, die in alkoholischer Lösung äufserst intensiv wirkte und genau das Bild der Digitalinvergiftung gab; gleichwohl liefs sich aus ihr kein krystallisirtes Digitalin gewinnen und es bleibt unentschieden, was für ein wirksamer Stoff hier vorlag. Das *Digitin* konnte Goerz genauer untersuchen. Es krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, löst sich in heifsem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Chloroform und Benzol lösen nur Spuren, Aether aber sein halbes Gewicht an Digitalin, das aber beim Verdunsten des Lösungsmittels stets amorph erhalten wird. In Wasser ist es unlöslich, löslich in Alkalien, woraus es durch Zusatz von Säuren gefällt wird. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Digitin mit braungelber Farbe; bei Zutritt von Luft färbt sich aber diese Lösung alsbald vom Rande aus purpurroth und Wasserzusatz ruft eine grüne Färbung hervor. Bromdämpfe oder Bromkalium und Schwefelsäure bewirken keine charakteristische Färbung. Salzsäure löst Digitin nicht, Salpetersäure nimmt es ohne Farbenänderung auf. Beim Erhitzen schmilzt es anfangs ohne sich zu zersetzen, später wird es braun, bläht sich auf und verbrennt unter Ausstofsung harzig riechender grauweifser Dämpfe. Es reducirt die Fehling'sche Lösung nicht, giebt aber nach dem Behandeln mit Schwefelsäure eine starke Zuckerreaction und erweist sich somit als ein Glycosid. Das Digitin ist stickstofffrei und drei Elementaranalysen führten zu der atomistischen Formel $C_4H_9O_2$. — Das *Digitaleïn* erhielt Goerz als ein feines hellgelbes Pulver von angenehm digitalisartigem Geruch und stark bitterem Geschmack, das auf die Nasenschleimhäute gebracht heftiges Niesen hervorruft. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, in Aether, Chloroform und Benzol nahezu unlöslich. Schwefelsäure löst das Digitaleïn schmutziggrün, setzt man aber einen Tropfen Salzsäure zu, so

entstehen drei Farbenringe : ein äufserer smaragdgrüner, ein mittlerer orangegelber und ein innerer orangerother; später wird die Lösung gleichmäfsig smaragdgrün. Bromkalium und Schwefelsäure rufen eine rosarothe, allmählich in Purpurroth übergehende Färbung hervor, die auf Zusatz von etwas Salzsäure in Grün umschlägt. Die wässerige Lösung des Digitaleïns giebt mit Platinchlorid einen hellgelben flockigen Niederschlag, mit salpeters. Silber einen weifsen, gelatinösen. Keine Fällung bewirken Sublimat, Kupfervitriol und Jodtinctur. Das Digitaleïn ist ein stickstofffreies Glycosid und die Analysen von Goerz (die indessen der nöthigen Genauigkeit entbehren) führten zu der atomistischen Formel $C_4H_7O_2$. Goerz ist geneigt, das Digitaleïn für identisch mit dem Digitalin von Walz (1) zu halten. Jedenfalls haben Seine physiologischen Untersuchungen ergeben, dafs das Digitaleïn ein in therapeutischer Hinsicht sehr beachtenswerther Stoff ist, dafs gerade ihm alle bis jetzt bekannten physiologischen Eigenschaften, welche man bei der Digitalis beobachtet, zukommen und dafs es die Effecte des Infusums von Herba Digitalis völlig erklärt. Goerz findet weniger das grofse Verdienst Nativelle's in der Auffindung des krystallisirten, aber in Wasser unlöslichen Digitalins, als vielmehr darin, dafs Er eine einfache Methode der Digitaleïngewinnung gegeben.

O. Bach (2) hat *gekeimte Kartoffeln* auf ihren *Solaningehalt* untersucht und gefunden, dafs dieselben, sowohl roh als gekocht, Solanin nur in der Schale und da wo die Keime sitzen enthalten. In dem von den gekochten Kartoffeln abgegossenen, sowohl gewöhnlichen als auch salzhaltigen Wasser, konnten nur nach Eindampfen sehr grofser Mengen Spuren von Solanin nachgewiesen werden. — Mit dem aus den Keimen nach gewöhnlichem Verfahren dargestellten und krystallisirt erhaltenen Solanin hat Bach verschiedene Reactionen angestellt, die theilweise mit den seitherigen Angaben im Widerspruch stehen.

(1) Jahresber. f. 1858, 529. — (2) J. pr. Chem. [2] 7, 248.

Nach Ihm löst sich Solanin in concentrirter Salpetersäure farblos und setzt nach 10 bis 12 Stunden ungefärbte Flocken ab. Eine vorübergehende Blaufärbung der Flüssigkeit tritt aber nicht ein und nur bei Gegenwart von Solanidin entsteht eine rasch wieder verschwindende, schwache Grünfärbung. Die von Dragendorff (1) angegebene Reaction mit wässeriger Jodlösung fand Bach bestätigt, aber wenig empfindlich. Am genauesten läſst sich Solanin durch das von Helwig mitgetheilte Verhalten zu Schwefelsäure und Alkohol nachweisen; die Reaction fällt hier besonders schön aus, wenn man gleiche Volume Schwefelsäure (spec. Gew. 1·84) und Alkohol zusammenmischt und in das noch warme Gemische eine Spur Solanin bringt. Die rosarothe Färbung (bei Zusatz von mehr Solanin kirschroth) hält sich 6 bis 8 Stunden hindurch und wird auch durch die Gegenwart groſser Mengen von Morphin nicht beeinträchtigt; ein Umstand, der deſshalb von Bedeutung ist, weil nach dem Stas'schen Verfahren Morphin und Solanin die einzigen Alkaloïde sind, welche weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung in Aether übergehen.

G. W. Kennedy (2) hat nach der Methode von Wackenroder (3) in dem Stengel und den Blättern von Solanum Lycopersicum *Solanin* aufgefunden. Auſser diesem Alkaloïde enthielt das Kraut fettes Oel, Gummi, Chlorophyll und anorganische Salze.

Th. R. Fraser (4) hat aus dem in Afrika zu einem sog. Gottesurtheilgifte vielfach verwandten Samen von Strophanthus Kombe Oliv. (Fam. Apocyneen) eine äuſserst heftig wirkende Substanz erhalten, für die Er den Namen *Strophantin* vorschlägt. Auf welche Weise Er diese Verbindung aus dem weingeistigen Extracte abgeschieden und welches ihre chemischen Eigenschaften sind, giebt Fraser nicht an.

(1) In der im Jahresber. f. 1872, 925 angeführten Abhandlung. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 606. — (3) Berzelius' Jahresber. f. 1845, 404. — (4) Arch. Pharm. [3] **3**, 229; Chem. Centr. 1873, 676.

Nach den Angaben von Van der Espt (1) ist die in Amerika häufig als *Hydrastin* verordnete krystallinische gelbe Substanz kein reines Präparat, sondern ein Gemenge von salzs. Berberin und Hydrastin. Man erhält dasselbe nach der Vorschrift von Wayne in sehr einfacher Weise, indem man die gepulverte Wurzel von Hydrastis canadensis mit kaltem Wasser auszieht, das Filtrat mit Salzsäure versetzt, den entstandenen Niederschlag auswäscht, in Alkohol löst und diese Lösung zur Krystallisation verdunstet.

A. E. Hale (2) will in Hydrastis canadensis ein *drittes Alkaloïd* gefunden haben. Wird der wässerige Auszug der Hydrastis, aus welchem das Berberin als salzs. Verbindung abgeschieden ist, mit Ammoniak versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, so erhält man durch Lösen des letzteren in Alkohol und nachfolgendes Krystallisiren eine krystallinische Substanz, die durch ein gelbes Pulver gefärbt erscheint. Wird aber das wässerige Filtrat nur mit Ammoniak neutralisirt, so liefert der entstandene Niederschlag nach dem Lösen in Alkohol farblose Krystalle von Hydrastin. Auf weiteren Ammoniakzusatz entsteht aber ein neuer Niederschlag, der von Farbe dunkler ist, als Berberin, in alkoholischer Lösung neutral reagirt und sich von diesem auch in anderer Beziehung unterscheidet. Der neue Körper ist weniger leicht löslich in kalter Salpetersäure und giebt beim Erwärmen eine rothe Lösung. Aus der salz. Lösung scheiden sich erst Krystalle ab, wenn dieselbe nahezu erkaltet ist. In heifser Schwefelsäure löst sich der neue Körper mit rothbrauner Farbe; in Wasser von 60° und in kalter Kalilauge löst er sich leichter als Berberin und mit einer Lösung von Jodquecksilber in Jodkalium giebt er nur einen geringen hellgelben Niederschlag.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 8, 604. — (2) Am. J. Pharm. Juni 1878, 247; Pharm. J. Trans. [3] 4, 105.

Organische Phosphorverbindungen.

F. A. Emmerton (1) hat hinsichtlich der *Bildung von Triäthylphosphinoxyd* nach dem Darstellungsverfahren von Carius (2) und von Crafts und Silva (3) gefunden, daſs bei der Einwirkung von 1 Mol. Phosphortrijodid auf 3 Mol. Aethyljodid *freies Jod* und ein Körper auftritt, welcher nach der Behandlung des Reactionsproducts mit festem Kalihydrat bei der Destillation Triäthylphosphinoxyd liefert.

A. W. Hofmann (4) hat die *Phosphine* der *Propyl-, Butyl-* und *Amylreihe* genauer erforscht. Die Darstellung geschah nach dem früher von Ihm (5) beschriebenen Verfahren. In allen Fällen wurden zur Erzeugung der primären und secundären Phosphine 2 Mol. Alkoholjodid, 2 Mol. Jodphosphonium und 2 Mol. Zinkoxyd bei 100° mit einander digerirt, nur für die Amylreihe wurde auf 140 bis 150° hinaufgegangen. Die Scheidung der primären und secundären Phosphine durch Zusatz von Wasser zu dem Reactionsproduct vollzieht sich in den höheren Reihen eben so leicht wie in der Methyl- und Aethylreihe. Auch die leichte Oxydirbarkeit der Phosphine erscheint in den höheren Reihen kaum vermindert und sind also auch hier alle Destillationen, Siedepunktsbestimmungen u. s. w. in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlensäure vorzunehmen. — *Propylreihe* : Da der normale Propylalkohol schwer zu beschaffen ist, so wurden die Versuche in der *Iso*reihe angestellt. Das *Propylphosphin* $C_3H_7 . H_2P$ ist eine farblose, durchsichtige, stark lichtbrechende, höchst durchdringend riechende Flüssigkeit, welche bei 41° siedet und bei der Temperatur eines heiſsen Sommertags selbstentzündlich ist. Es schwimmt auf Wasser, in dem es ganz unlöslich ist, löst sich leicht in Alkohol und Aether und in concentrirten Säuren; die entstehenden sehr löslichen Salze werden durch Wasser zersetzt. Das aus der

(1) Am. Chemist 1873, **4**, 9. — (2) Jahresber. f. 1866, 421. — (3) Jahresber. f. 1871, 764. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 292; Monit. scientif. [3] **3**, 981. — (5) Jahresber. f. 1871, 759.

Dampfdichte abgeleitete Molekulurgewicht = 77·2, das berechnete = 76. Das Monopropylphosphin liefert mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff keine krystallisirten Verbindungen wie das isomere Trimethylphosphin. Das *Dipropylphosphin* $(C_3H_7)_2HP$ ist eine farblose durchsichtige Flüssigkeit vom stärksten Phosphingeruch, welche bei 118° siedet und von der ein auf Fliefspapier gebrachter Tropfen sich entflammt unter Entwicklung dichter weifser leuchtender Dämpfe ohne das Papier zu entzünden. Es ist ebenfalls unlöslich in Wasser, auf dem es schwimmt, löslich in Alkohol und Aether wie auch in Säuren, mit denen es sehr lösliche Salze bildet. Das aus der Dampfdichte abgeleitete Molekulargewicht = 115·6, das berechnete = 118. Das isomere Triäthylphosphin unterscheidet sich von dieser secundären Base durch die Bildung der schön krystallisirten Verbindungen mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff. Das *Tripropylphosphin* $(C_3H_7)_3P$ wurde durch Digestion der secundären Base mit Propyljodid bei 120° gewonnen. Es ist eine farblose, stark riechende Flüssigkeit von den allgemeinen Eigenschaften der tertiären Phosphine. Beim Zusammentreffen mit Schwefelkohlenstoff entsteht noch eine rothe wohlkrystallisirte Verbindung, die Verbindung mit Schwefel krystallisirt aber nicht mehr. Das durch directe Vereinigung mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhaltene Jodhydrat ist eine schön krystallisirte, in Wasser und Alkohol aufserordentlich lösliche, in Aether unlösliche Verbindung. Das *Tetrapropylphosphoniumjodid* wird durch Digeriren gleicher Moleküle Tripropylphosphin und Propyljodid bei 100° als feste krystallinische Masse erhalten, welche mit Aether gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt wird, wodurch Würfel und Octaëder von den allgemeinen Eigenschaften der quartären Ammonium- und Phosphoniumjodide entstehen. — *Butylreihe*: Auch hier wurde vom *Iso*butylalkohol ausgegangen. Das *Butylphosphin* $C_4H_9 . H_2P$ ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 62°. Das *Dibutylphosphin* $(C_4H_9)_2HP$ ist eine wasserhelle, bei 153° siedende Flüssigkeit. Das aus der Dampfdichte abgeleitete Molekulargewicht = 142·54, das berechnete = 146. *Tributylphosphin* $(C_4H_9)_3P$ bildet sich

bei der Digestion von Dibutylphosphin mit Isobutyljodid bei 100°. Die nach kurzer Frist gebildete prachtvoll krystallisirte Masse wird mit Aether gewaschen, aus Wasser umkrystallisirt und durch Behandlung mit Natriumhydrat die freie Base als farblose, bei 215° siedende Flüssigkeit erhalten. Das *Tetrabutylphosphoniumjodid* $(C_4H_9)_4PJ$ konnte durch mehrtägige Digestion von Tributylphosphin und Butyljodid bei 120° nicht rein erhalten werden. Bei der versuchten Wechselwirkung zwischen Jodphosphonium und Butylalkohol (1) konnte die Bildung von Phosphinen nicht beobachtet werden. — *Amylreihe* : Das *Amylphosphin* $C_5H_{11} . H_2P$ ist eine farblose, auf Wasser schwimmende, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, welche bei 106 bis 107° siedet. Das aus der Dampfdichte abgeleitete Molekulargewicht = 103·46, das berechnete 104. Das *Diamylphosphin* $(C_5H_{11})_2HP$ ist eine farblose, zwischen 210 und 215° siedende, den Sauerstoff noch kräftiger als das Amylphosphin anziehende Flüssigkeit, in Folge wovon es sich schnell trübt und nach einiger Zeit eine weifse Materie an den Gefäfswänden absetzt. Das *Triamylphosphin* wurde durch Digestion von Diamylphosphin mit Amyljodid nicht mehr in einer zur Analyse hinreichenden Reinheit erhalten. Es verbindet sich unter Wärmeentwicklung mit dem Sauerstoff, mit dem Schwefel und mit dem Methyljodid. Das *Triamylphosphinoxyd*, welches auch bei der Destillation des Triamylphosphins als im Halse der Retorte krystallinisch erstarrendes Nebenproduct (2) erhalten wird, ist eine schön krystallisirte, bei 60 bis 65° schmelzende Substanz, welche aus der alkoholischen Lösung durch Wasser krystallinisch gefällt wird. Das *Tetramylphosphoniumjodid* $(C_5H_{11})_4PJ$ hatte sich bei einem Versuche, durch Einwirkung von Amyljodid auf Diamylphosphin das Triamylphosphin darzustellen, auf Zusatz von Alkali neben den flüchtigen Phosphinen als zähe Flüssigkeit ausgeschieden, welche nach monatelangem Stehen zu einer

(1) Vgl. A. W. Hofmann, Jahresber. f. 1871, 758. — (2) Siehe auch Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 306.

krystallinischen Masse erstarrt war, die abgeprefst und durch Auflösen in absolutem Alkohol möglichst von Alkali befreit wurde. — *Gemischte Phosphine*: Das *Methylpropylphosphin* $CH_3.C_3H_7.HP$ wurde durch Erhitzen von Propylphosphin mit Methyljodid im Wasserbad gebildet, es ist eine bei 78 bis 80° siedende Flüssigkeit. Das aus der Dampfdichte abgeleitete Molekulargewicht = 88·06, das berechnete = 90. Das *Propylbutylphosphin* $C_3H_7.C_4H_9.HP$ wurde erhalten durch Digestion von Propylphosphin mit Butyljodid bei 130° und Behandlung des als weifse Krystallmasse gebildeten Jodhydrats mit Alkali als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 139 bis 140°. *Aethylpropylbutylphosphin* $C_2H_5.C_3H_7.C_4H_9.P$ wurde durch Einwirkung von Aethyljodid auf Propylbutylphosphin bei 100° in Form des aus Wasser leicht umzukrystallisirenden Jodhydrats erhalten. Die durch Alkali abgeschiedene gemischte tertiäre Base ist eine sehr oxydirbare Flüssigkeit, welche ungefähr bei 190° siedet. — *Gemischte quartäre Phosphine*: *Methyltributylphosphoniumjodid* $CH_3(C_4H_9)_3PJ$ bildet sich durch die schon bei gewöhnlicher Temperatur explosionsartige Einwirkung von Methyljodid auf Tributylphosphin. Die wässerige Lösung der krystallinisch erstarrten Masse wird nach Zusatz von Alkali durch einen Dampfstrom von den flüchtigen Phosphinen befreit, die Flüssigkeit mit Kohlensäure behandelt, zur Trockne verdampft und durch Alkohol das Jodid ausgezogen, welches aus Wasser schön krystallisirt. Das *Methyläthylpropylbutylphosphoniumjodid* $CH_3.C_2H_5.C_3H_7.C_4H_9.PJ$ wird durch Einwirkung von Methyljodid auf Aethylpropylbutylphosphin erhalten und in vorbesprochener Weise gereinigt.

A. W. Hofmann (1) berichtet über *Phosphinbildungen unter Mitwirkung von Reductionsprocessen.* Die Erwartung Desselben, *Polyphosphine* durch Einwirkung von Jodphosphonium auf Verbindungen wie Aethylenchlorid, Jodoform, Vierfach-Chlorkohlenstoff hervorzubringen, wurde getäuscht, indem dabei

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 801; Monit. scientif. [3] 8, 987.

zunächst immer das substituirte Alkoholradical durch den Jodwasserstoff reducirt und die so gebildete Haloïdverbindung des Alkoholradicals die Bildung von Monophosphinen veranlaſst. *Aethylenbromid,* Jodphosphonium und Zinkoxyd haben bei der Digerirung in den verschiedensten Verhältnissen nie etwas anderes als Monophosphin geliefert. Ebenso verhielt sich das *Chloroform* zu Jodphosphonium (und Zinkoxyd); es wurde zu Methylchlorid reducirt, durch dessen Einwirkung auf den Phosphorwasserstoff sich Methylphosphin bildete. — Ganz ähnliche Erscheinungen wurden in der aromatischen Reihe beobachtet. Ob man Benzylchlorid C_7H_7Cl oder $C_7H_6Cl_2$ oder $C_7H_5Cl_3$ mit Phosphoniumjodid und Zinkoxyd digerirte, so erhielt man unter allen Umständen nichts anderes als *Benzylphosphin* und *Dibenzylphosphin.* — Demnach lassen sich auch die Phosphine der nichtgesättigten Kohlenwasserstoffgruppen mittels Jodphosphonium nicht darstellen. Man erhält in gleicher Weise reines *Propylphosphin*, ob man mit Propyljodid oder *Allyljodid* arbeitet.

A. W. Hofmann (1) hat aus den neu erhaltenen Phosphinen (2) auch weitere *Phosphinsäuren* (3) dargestellt. *Isopropylphosphinsäure* $C_3H_7 . H_2PO_3$ wurde durch Behandlung der Salzsäureverbindung der Base mit rauchender Salpetersäure dargestellt. Da sich doch immer etwas Phosphorsäure bildet, so wurde das Product der Oxydation mit Ammoniak übersättigt und die mit überschüssiger Essigsäure versetzte Flüssigkeit mit Bleiacetat gefällt. Die von dem Bleiphosphat abfiltrirte, mit Schwefelwasserstoff behandelte Lösung lieferte nach dem Abdampfen die Propylphosphinsäure als eine in Wasser und mehr noch in Alkohol lösliche paraffinartige Masse, welche zwischen 60 und 70° schmilzt. Das analysirte *Silbersalz* war durch Versetzen der mittels Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit Silbernitrat als amorpher weiſser Niederschlag gefällt wor-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 303; Monit. scientif. [3] **3**, 988. — (2) Dieser Bericht S. 820. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1872, 766.

den. Die *Dipropylphosphinsäure* wird bei der Oxydation des Dipropylphosphins als eine in Wasser unlösliche ölige Verbindung erhalten, deren Silbersalz eine theerartige Masse ist. Die *Isobutylphosphinsäure* $C_4H_9 . H_2PO_3$ wurde auf dieselbe Weise wie die Butylverbindung erhalten als paraffinartige, in Wasser und Alkohol lösliche Masse, welche bei 100° schmilzt. Die *Dibutylphosphinsäure* ist ein in Wasser unlösliches Oel, dessen Silbersalz nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Zur Darstellung der *Amylphosphinsäure* $C_5H_{11} . H_2PO_3$ wurde die rauchende Salpetersäure, mit welcher allein sich das Phosphin entzündet, mit einem gleichen Volum einer Säure vom spec. Gew. 1·2 verdünnt. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten der heifsen Lösung in perlmutterglänzenden rhombischen Blättchen aus, welche bei 160° schmelzen; in Alkohol löst sie sich leichter. Die *Diamylphosphinsäure* ist ölig. — Chloride der *Methylphosphinsäuren*: *Methylphosphinsäurechlorid* CH_3Cl_2PO bildet sich nach der Gleichung



$$CH_3(HO)_2PO + PCl_5 = CH_3Cl_2PO + PCl_3O + 2\,HCl,$$

bei gewöhnlicher Temperatur. Das Reactionsproduct spaltet sich schon bei der ersten Rectification in Phosphoroxychlorid und die bei 32° schmelzende und bei 163° siedende Verbindung, welche sich mit Wasser mit explosiver Heftigkeit umsetzt, unter Rückbildung von Methylphosphinsäure und auch auf Alkohol, Ammoniak und Anilin heftig einwirkt. *Dimethylphosphinsäurechlorid* $(CH_3)_2ClPO$ wird wie die eben beschriebene Verbindung durch Einwirkung von 1 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Dimethylphosphinsäure gewonnen, krystallisirt schön, schmilzt bei 66° und siedet bei 204°. Es wirkt auf Wasser weniger heftig, die zurückgebildete Säure löst sich nur langsam auf. Mit Ammoniak entsteht das Amid, mit Anilin das Anilid der Dimethylphosphinsäure; letzteres löst sich in Aether und bleibt beim Verdampfen desselben als ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit zurück. — Nach Hofmann sind die Phosphinsäuren nur die Endglieder der Umwandlung der Phosphine,

denen die Bildung anderer sauerstoffärmerer Körper, der *phosphinigen Säuren*, vorangeht.

A. Michaëlis (1) hat das *Phosphenylchlorid* PCl_2-C_6H_5 erhalten beim Durchleiten eines dampfförmigen Gemenges von Benzol und Phosphorchlorür durch ein heifses, mit Bimssteinstücken gefülltes Rohr. Von der condensirten Flüssigkeit wurden die Dämpfe des unterhalb 80° überdestillirenden Antheils wiederholt durch das Rohr geleitet. Durch fractionirte Destillation des oberhalb 80° siedenden Products wurde das Phosphenylchlorid als eine farblose, bei 222° (uncorr.) siedende, sehr beständige, stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit von intensivem Geruch und dem spec. Gewicht 1·319 bei 20° erhalten. *Phosphenyltetrachlorid* $C_6H_5PCl_2 . Cl_2$ wird beim Einleiten von Chlor in durch kaltes Wasser gut gekühltes Phosphenylchlorid als eine trockene Masse erhalten, deren gelbe Färbung durch überschüssiges Chlor beim Umkrystallisiren aus Phosphorchlorür oder Phosphenylchlorid entfernt wird. Es schmilzt bei 73° zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei höherer Temperatur sublimirt es theilweise unverändert, theilweise zerfällt es in Chlor und Phosphenylchlorid. Mit Wasser zersetzt es sich unter lebhaftem Zischen, indem sich zuerst Phosphenyloxychlorid als ölige Flüssigkeit ausscheidet, welche ihrerseits weiter in Phosphenylsäure sich umsetzt. *Phosphenylchlorobromid* $C_6H_5PCl_2Br_2$ erhält man beim Zusatz von 1 Mol. Brom zu 1 Mol. Phosphenylchlorid unter gutem Abkühlen als feste trockene gelbrothe Masse. Es schmilzt erst bei ungefähr 208° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, sublimirt aber schon von 130° an völlig unzersetzt zu fächerförmig gruppirten gelbrothen Krystallen. Mit einer genügenden Wassermenge bilden sich als Endproducte Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Phosphenylsäure. *Phosphenylchlorotetrabromid* $C_6H_5PCl_2 . Br_4$ bildet sich unter lebhafter Erwärmung beim Zusatz von noch 1 Mol. Brom zu der vorigen Ver-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 601, 816.

bindung. Das anfangs breiartige Gemisch erstarrt bald zu einer schön rothen trockenen Masse, welche sich mit Wasser in Phosphenylsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und freies Brom umsetzt. *Phosphenyloxychlorid* $C_6H_5PCl_2O$ bildet sich durch die besonders beim Erwärmen leichte Aufnahme von Sauerstoff aus Phosphenylchlorid als farblose dickliche Flüssigkeit, welche bei 260° (uncorr.) nicht ganz ohne Zersetzung siedet, schwach riecht und das spec. Gewicht 1·375 bei 20° hat. Mit Wasser zersetzt es sich langsam in Salzsäure und Phosphenylsäure. Die nämliche Verbindung wird durch Zersetzung von Phosphenyltetrachlorid durch Oxalsäure erhalten. Die *Phosphenylsäure* $C_6H_5PO(OH)_2$ ist das Endproduct der Zersetzung aller beschriebenen Derivate des Phosphenylchlorids durch Wasser. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bildet sie perlmutter- bis glasglänzende schneeweifse Blättchen. Sie schmilzt bei 158° zu einer farblosen Flüssigkeit und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Schwärzung. Sie ist in Alkohol wie in Wasser leicht löslich, aber an der Luft vollkommen beständig. Das *Silbersalz* $C_6H_5PO(OAg)_2$ bildet sich als sehr voluminöser Niederschlag beim vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zu der mit salpetersaurem Silber versetzten Säurelösung. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Salpetersäure und in Ammoniak.

Kohlehydrate.

Schiefsbaumwolle löst sich nach Böttger (1) beim Kochen mit einer concentrirten Zinnoxydulnatronlösung, auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure fällt regenerirte Cellulose heraus. Da letztere durch obige Reaction nicht in Lösung gebracht wird, kann man so leicht Schiefsbaumwolle auf einen Gehalt unangegriffener Baumwolle prüfen.

(1) Dingl. pol. J. 200, 315.

Durch Fällung einer Alkali-Stärkegallerte mit Alkohol und Aether erhielt B. Tollens (1) Verbindungen, die auf 1 At. Metall 4 bis 5 Mol. *Stärke* erfordern, so dafs letzterer eine Formel mit 24 oder 30 C zukäme.

Dareste (2) constatirt abermals die Anwesenheit von *Stärkmehl* im *Eigelb*. Die Jodreaction wird nach Ihm in der Regel durch die beigemengten Fett- und albuminösen Stoffe erschwert, daher es vortheilhaft ist, die mikroskopische Untersuchung dann vorzunehmen, wenn durch das Bebrüten des Hühnereies sich der Eigelbsack vom Inhalt getrennt hat. So werden deutlich Stärkekörner von höchstens 0·025 mm Durchmesser erkannt, die durch Jod häufig nicht blau, sondern roth gefärbt werden. Stärkmehl findet sich nicht nur im Eigelb, sondern in allen *Entwicklungsphasen* des *Hühnereies*, endlich in der *Leber*. Dareste glaubt drei bis vier Generationen von Stärkekörnern zu sehen, die aus Glycose entstehen und in diese übergehen. Stärkmehl von 0·005 mm kommt weiter in den Samengängen der Vögel und anderer (nicht genannter) Thiere aufserhalb der Epoche der Reproduction vor, in der es ganz oder theilweise verschwindet.

R. Rother (3) fand, dafs eine wässerige *Eiweifslösung*, die gleichzeitig *Stärke* enthält, beim Kochen nicht im Geringsten, leicht aber durch eine starke Säure, so Salpetersäure gefällt wird, wie ein Versuch mit 50 g Stärke, 1 Unze Wasser und dem Albumin eines Hühnereies ausgeführt bewies, und vorher beim Kochen eines Süfsholzextractes beobachtet wurde.

E. Sonstadt (4) weist nach, wie innig das Jod von Stärke unter gewissen Umständen festgehalten wird. In wässeriger Lösung mit etwas überschüssigem Jod bereitete (5), dann 14 Tage mit Wasser gewaschene *Jodstärke* war schwarz, fast geruchlos, und enthielt lufttrocken, sowie nach mehrstündigem Erhitzen etwas über 100° 3·2 Proc. Jod. In der Wärme riecht sie nach

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1890. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **22**, 265. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **8**, 644. — (4) Chem. News **38**, 248. — (5) Die Darstellungsmethode ist nicht präcise genug beschrieben.

dem letzteren, erkaltet aber nicht mehr. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr giebt die Verbindung auch nicht spurenweise freies Jod ab, gegen die gewöhnlichen Reagentien verhält sie sich sehr stabil, so entfärbt sie unterschwefligsaures Natrium auch nach achttägiger Einwirkung nicht. Im bedeckten Tiegel zuerst gelinde, dann bis zur Rothgluth erhitzt hinterläfst sie Kohle, die abermals 3·2 Proc. Jod und zwar 19·64 Proc. des Jodgehaltes der getrockneten Verbindung enthielt.

A. Vogel (1) macht auf die übrigens schon bekannte Thatsache aufmerksam, dafs in absolutem Alkohol gelöstes Jod trockene *Stärke* nicht bläut, wohl aber eine schwächer weingeistige Jodtinctur. Die Nichtbläuung tritt schon bei Alkohol von 0·880 spec. Gewicht (66·83 Gewichtsprocent) ein. Vogel hält eine auf diesen Umstand basirende Alkoholbestimmung für bequem, wo nur geringe Mengen oder stark zuckerhaltige Weingeistsorten zu untersuchen sind, oder wo endlich abdestillirt werden müfste.

A. Müntz (2) kam zu dem Resultat, dafs manche *Schwammarten* nicht *Mannit* enthalten, sondern einige, so Agar. muscar. u. s. w. nur *Trehalose*, die Mehrzahl Mannit und Trehalose, und dafs nur in gewissen, so Agar. camp., neben Mannit kein anderer Zucker gefunden wird. Dann giebt es noch einige Arten, wie Bol. cyan., die aufser den zwei genannten noch eine dritte Zuckerart enthalten, die Kupferlösung reducirt, bisher aber noch nicht genügend isolirt wurde. Trehalose findet sich in manchen Arten bis zu 10 Proc. der getrockneten Schwämme. Müntz hält die *Mykose* für identisch mit Trehalose; er gedenkt die Wasserstoff ausathmenden und nicht ausathmenden Schwämme näher zu untersuchen, da er die Reductionsthätigkeit mannit- und trehalosehaltender Arten für verschieden hält.

Scheibler (3) setzte Seine (4) früheren Untersuchungen über die *Gummisäure* aus *Runkelrüben* fort, und bestätigte, dafs

(1) N. Rep. Pharm. **22**, 349. — (2) Compt. rend. **76**, 649. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 612. — (4) Jahresber. f. 1868, 779.

selbe nicht mit Fremy's Metapektinsäure (1), sondern mit der *Arabinsäure* identisch sei und ihr also die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ zukommt. Die Eigenschaften der Säure aus Rüben und der aus arabischem Gummi unterscheiden sich nur im Drehungsvermögen, das bei ersterer $[\alpha] = -98·5$, bei letzterer $[\alpha] = -36$ (Bechamp) beträgt. Wie Scheibler fand, geben die verschiedenen Gummisorten des Handels Säure von sehr ungleichem Drehungsvermögen und zwar der Gröfse und Richtung nach. Aehnlich verhielten sich auch Runkelrüben der einzelnen Campagnen. Solche optisch nicht identische Säuren geben nun bei der Spaltung in wechselnden Verhältnissen *Arabinose* (2), die von Groth krystallographisch als vollkommen identisch gefunden wurde, und in geringerer Menge einen unkrystallisirbaren rechtsdrehenden Zucker, und je nach dem Mengenverhältnifs dieser zwei Körper ist auch das optische Verhalten der Muttersubstanz verschieden. Scheibler stellt die Gummisäure aus Rüben jetzt folgendermafsen dar : Frische Rübenprefslinge werden wiederholt mit Alkohol von 86 bis 90 Proc. Tralles extrahirt, abgeprefst, dann mit Kalkmilch warm behandelt und wieder abgeprefst. Der überschüssige Aetzkalk wird mit Kohlensäure ausgefällt, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und mit Alkohol versetzt. Das so niedergeschlagene klebrige Gummi reinigt man durch wiederholtes Lösen in Wasser und schliefslich fractionirtes Fällen mit Alkohol, wobei aber Aschensubstanz nie ganz entfernt werden kann. — Beim Fällen von in schleimige Gährung übergegangenem Rübensafte mit Alkohol blieben Mannit, Milchsäure und ein in Alkohol löslicher Zucker gelöst, als Niederschlag wurde sogenanntes *Gährungsgummi* erhalten, das rechtsdrehend ist, mit Fehling'scher Lösung einen blauen flockigen Niederschlag und beim Spalten mit verdünnten Säuren einen Kupferlösung reducirenden aber unkrystallisirbaren Zucker giebt.

(1) Jahresber. f. 1860, 508. — (2) Von Scheibler für das Rübengummi früher Pectinose genannt.

R. Benedikt (1) stellte das *einbasische Kalksaccharat*, dessen Existenzfähigkeit Pelouze (2) anzweifelte, auf die Weise dar, daſs eine mit überschüssigem Kalkhydrat bereitete Saccharatlösung mit Chlormagnesium versetzt wurde. Das zweibasische Saccharat giebt mit dem Fällungsmittel die einbasische Verbindung, Chlorcalcium und Magnesiumhydroxyd, das einbasische tritt jedoch nicht in Reaction. Die filtrirte Lösung wird mit Alkohol gefällt, der Niederschlag wiederholt bei möglichstem Luftabschluſs mit 60proc. Alkohol durch Decantation gewaschen, um besonders hartnäckig anhängendes Chlorcalcium zu entfernen, dann im Vacuum getrocknet, wo er spröde und kantendurchscheinend wird. So entspricht die Verbindung der Formel $C_{12}H_{20}CaO_{11} + 2aq$ und kann ohne wägbare Kohlensäuremengen zu absorbiren 1 bis 2 Stunden bei 100° an der Luft getrocknet werden, wobei sie die $2H_2O$ verliert. In Wasser ist sie leicht löslich, die erhitzte Lösung läſst dreibasisches Kalksaccharat fallen. Versuche, ein Magnesiumsaccharat darzustellen, gelangen auch dieſsmal nicht.

P. Horsin-Déon (3) stellt für die von Ihm (4) bereits beschriebenen Verbindungen von Zucker, Kalk und Kohlensäure Formeln und Umsetzungsgleichungen auf, und bezieht sich hierbei lediglich auf die dortselbst angeführten Mengen absorbirter Kohlensäure, berechnet auf je 28 Theile Kalk. Es wären nach Ihm zunächst zwei Verbindungen, von je 1 dreibasischem oder einbasischem Kalksaccharat mit 3 kohlensaurem Kalk zu unterscheiden, die sich weiter in zahlreichen Verhältnissen mit meistens einbasischem Kalksaccharat und Wasser verbinden würden. Auf Grund seiner Umsetzungsgleichungen plaidirt Er für die Existenz eines einbasischen Kalksaccharates.

Nach Ch. Viollette (5) ist die *Chlorkaliumverbindung* des *Rohrzuckers* mit dem Zucker selbst isomorph, ihr Verhalten in der Hitze (wie, ist nicht angeführt) etwas anders. Viollette

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 418. — (2) Jahresber. f. 1864, 572. — (3) Bull. soc. chim. [2] **19**, 65. — (4) Jahresber. f. 1871, 792; f. 1872, 785. — (5) Compt. rend. **76**, 485.

glaubt deshalb, ohne Analysen anzuführen, die Formel $C_{12}H_{20}KClO_{11}$ aufstellen zu können und nimmt die von Peligot dargestellte Verbindung $C_{12}H_{20}NaClO_{11}$ gegen E. J. Maumené (1) in Schutz, der ein Gemisch in Händen gehabt hätte, wie Er künftig nachweisen will.

Aufser Traubenzucker kommt nach A. Petit (2) in den *Weinblättern* noch *Rohrzucker* vor, wie Polarisation und Fehling'sche Lösung ergaben. In einem Falle wurden aus 1 kg der Blätter 9·2 g Rohr- und 26·5 g Traubenzucker, in einem zweiten rascher durchgeführten Versuch je 15·80 und 17·49 g erhalten. Auch *Kirsch-* und *Pfirsichblätter* enthalten beide Zuckerarten. 1 kg der letzteren gab 33 g Rohr- und 12 g Traubenzucker.

Als Hauptreactionsproduct bei der Einwirkung von *Kaliummanganat* auf *Invertzucker* fand Borodulin (3) Ameisensäure, dann Kohlensäure, Oxalsäure und etwas brenzliche Producte.

H. Müller (4) kommt in Fortsetzung früherer Versuche (5) dahin, dafs die Wurzel von Triticum repens nur einen und zwar *Fruchtzucker* (2·45 bis 3·33 Proc.), keine milchsauren, aber saure äpfelsaure Salze, endlich das *Triticin* enthält. Dieses wird dargestellt, indem der weingeistige (25 bis 30 Proc.) Extract der Queckenwurzel mit Bleiessig gefällt, das Filtrat entbleit, eingedampft, der Rückstand mit Alkohol extrahirt, dann in Wasser gelöst und diefs so lange wiederholt wird, bis Bleiessig keinen Niederschlag giebt, worauf man das Gummi noch durch Dialyse reinigt. Die Wurzel enthält von diesem 6 bis 8 Proc., giebt aber nur eine Ausbeute von 1·5 bis 2 Proc. Triticin (nicht ganz N frei). Dieses gab die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, nicht in Alkohol und Aether, löslich, linksdrehend, und zwar 50 bis 50·2°. Die wässerige Lösung giebt beim Kochen schwer, leicht unter höherem Druck sowie bei Zusatz von Säure *Levulose*, genau nach der Gleichung :

(1) Jahresber. f. 1871, 795. — (2) Compt. rend. **77**, 944. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1207 (Corresp.). — (4) Arch. Pharm. [3] **2**, 500; **3**, 1. — (5) Jahresber. f. 1872, 808.

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$. Hefe setzt es nicht, Diastase aber leicht in Gährung. Es liefert eine *Triticinschwefelsäure*, mit Alkalimetällen in Wasser lösliche, mit anderen unlösliche, gelatinöse und meist gefärbte Verbindungen. Salpetersäure führt es in Oxalsäure, Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, sowie Bleihyperoxyd in Ameisensäure über.

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Acetochlorhydrose, $C_6H_7(C_2H_3O)_4O_5Cl$ (1), hat A. Colley (2) eine *Acetonitrose*, $C_6H_7(C_2H_3O)_4O_5NO_3$ erhalten. Die Acetochlorhydrose braucht nicht ganz rein dargestellt, sondern nur durch Erwärmen bis gegen 120° und Durchleiten eines Luftstromes von Essigsäure befreit zu werden. Unter steter Kühlung mit Eis wird sie dann mit der 15- bis 20fachen Menge rauchender Salpetersäure versetzt und mehrere Stunden stehen gelassen. Das Gemisch in eiskaltes Wasser geworfen läfst weifse Flocken fallen, die bald in ein schweres Pulver übergehen, das durch Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol leicht von einer kleinen Menge Acetochlorhydrose befreit wird. Die Ausbeute ist unter den genannten Verhältnissen oft 75 Proc. der theoretischen, unter anderen bedeutend schlechter, ja Null; insbesondere mufs die Salpetersäure nahezu wasserfrei sein. Die Acetonitrose krystallisirt in weifsen schiefen Prismen oder grofsen rhombischen Tafeln, ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether schwer löslich, ist geschmacklos, nicht explosiv in Hitze und durch Nafs. Sie schmilzt bei 145°, hat bei 18° ein spec. Gewicht von 1·3487, ist rechtsdrehend, und zwar ist $(\alpha)j = +159$. In wässeriger oder alkoholischer Lösung auf 100° erhitzt verwandelt sie sich in einen Körper, der Kupferlösung reducirt und von Alkalien geschwärzt wird. Nascirender Wasserstoff entwickelt aus ihr Ammoniak.

Aimé Girard (3) hat im Kautschuk von Madagascar einen Zucker gefunden, der mit den zwei von Ihm bereits be-

(1) Jahresber. f. 1870, 841. — (2) Compt. rend. 76, 487. — (3) Compt. rend. 77, 995.

schriebenen Zuckerarten, dem Dambonit (1) und dem Bornesit (2) die gröfste Verwandtschaft zeigt und den Er *Matezit* nennt. Dieser ist weifs, krystallisirbar, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, aus dem er in büscheligen Krystallwarzen, hart und zwischen den Zähnen krachend anschiefst. Er schmilzt bei 181°, sublimirt vorsichtig erhitzt bei 200 bis 210°. Seine Formel ist $C_{10}H_{20}O_9$. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 110° erhitzt zerfällt er nach der Gleichung $C_{10}H_{20}O_9 + HJ = CH_3J + C_9H_{18}O_9$ in Methyljodid und einen neuen Zucker, die *Matezodambose*. Der Matezid verhält sich gegen Schwefelsäure, Salpetersäure, gegen Kupferlösung und Fermente ganz so wie der Dambonit und Bornesit, nur ist sein Drehungsvermögen = 79° nach links. Die Matezodambose ist süfs, leicht krystallisirbar, leichter löslich in Wasser und Alkohol als Dambose und Borneodambose, ist optisch activ und dreht 6° nach rechts. Sie schmilzt bei 235° und verhält sich gegen Reagenzien wie Dambose und Borneodambose. Girard tritt für die Nichtidentität Seiner drei Zucker der Formel $(C_3H_6O_3)_n$ ein, die Er noch näher studiren wird.

	Formel	Schmelzpunkt	Rotationsvermögen		Formel	Schmelzpunkt	Rotationsv.
Dambonit	$C_4H_8O_6$	205°	keines	Dambose	$C_3H_6O_3$	212°	keines
Bornesit	$C_7H_{14}O_6$	200	32° rechts (3)	Borneodambose	$C_6H_{12}O_6$	220	keines
Matezit	$C_{10}H_{20}O_9$	181	79° links	Matezodambose	$C_9H_{18}O_9$	235	6° rechts

---

Glycoside.

J. Löwe (4) fand, dafs der schon früher von Ihm (5) wahrgenommene gelbe krystallinische Körper, der beim Schüt-

(1) Jahresber. f. 1868, 772. — (2) Jahresber. f. 1871, 799. Durch einfache Umrechnung der Girard'schen Aequivalentformeln kommt dem Dambonit die Molekularformel $C_4H_8O_3$ und der Dambose aus demselben die $C_3H_6O_3$ zu, welche wohl zu verdoppeln wären. — (3) Siehe übrigens Jahresber. f. 1871, 800. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 127. — (5) Jahresber. f. 1868, 785.

teln einer wässerigen Catechulösung mit Aether in diesen übergeht, *Quercetin* ist. In allen Catechuarten liefs sich Quercetin nachweisen, doch in manchen nur bei Verarbeitung mehrerer Pfunde. Dafs diese in kaltem Wasser fast absolut unlösliche Verbindung auch in kalten Auszügen gefunden wurde, scheint nach Löwe in der Anwesenheit von Catechugerbsäure u. s. w. bedingt zu sein. Aus Sumach, besonders sicilianischem, erhielt Er in heifsem Wasser ziemlich lösliche, gelbe Nadeln oder Flocken, die ganz das Verhalten des *Quercitrins* zeigten.

S. E. Phillips (1) folgert aus theoretischen Betrachtungen, dafs im *Amygdalin* der Stickstoff nicht als Cyan, wie Schiff (2) annimmt, sondern als Amidogruppe gebunden sei. Weiter nimmt Er die Formel der *Amygdalinsäure* nicht mit $C_{20}H_{28}O_{13}$, wie es Schiff that, sondern mit $C_{20}H_{26}O_{12}$ an.

A. Faust (3) giebt jetzt zur Darstellung des *Frangulins* (4) folgende Vorschrift : Ein mit 90 Proc. Alkohol kalt, besser heifs bereiteter Extract der Faulbaumrinde wird theilweise abdestillirt, mit Bleizucker ausgefällt, dann filtrirt. Das Filtrat wird mit Bleiessig versetzt, die ausgeschiedene rothe Bleiverbindung abfiltrirt und unter Alkohol mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und heifs filtrirt läfst beim Erkalten Frangulin fallen, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Alle übrigen Angaben enthält schon der citirte Jahresbericht.

Eiweifskörper.

H. Hlasiwetz und J. Habermann (5) haben Ihre (6) Untersuchungen über die *Eiweifskörper* fortgesetzt. Sie zersetzten Caseïn, Albumin, Legumin und Pflanzeneiweifs, indem

(1) Chem. News **27**, 200. — (2) Jahresber. f. 1869, 757. — (3) Ann. Chem. Pharm. **165**, 229. — (4) Jahresber. f. 1869, 766. — (5) Ann. Chem. Pharm. **169**, 150; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **67**, 470. — (6) Jahresber. f. 1871, 836.

Sie die reinen Substanzen in Salzsäure lösten, Zinnchlorür zusetzten und am Rückflufskühler drei Tage lang ununterbrochen im Sieden erhielten. Aus der stark verdünnten Flüssigkeit wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat zur Syrupsconsistenz verdampft. Nach kurzer Zeit scheiden sich Kryställchen aus und nach wenigen Tagen ist die ganze Masse zu einem salbenartigen Brei erstarrt, der sich mit Hülfe der Bunsen'schen Filtrirpumpe und poröser Thonplatten in eine weifse Krystallmasse und eine dicke Mutterlauge trennen läfst. Die Krystalle sind eine Verbindung der Salzsäure mit *Glutaminsäure* von der Zusammensetzung $C_5H_9NO_4$, HCl. Aus der Mutterlauge lassen sich, nachdem die Hauptmasse der Salzsäure durch frisch gefälltes Kupferoxydul abgeschieden ist, die weiteren Zersetzungsproducte, nämlich *Asparaginsäure*, *Leucin*, *Tyrosin* und Ammoniak abscheiden.

Nasse (1) hat, um das Verhältnifs von locker gebundenem Stickstoff zu dem Gesammtstickstoff in verschiedenen Eiweifskörpern kennen zu lernen, diese 40 bis 60 Stunden lang mit Barytwasser gekocht und das dabei entwickelte Ammoniak bestimmt. Untersucht wurden : *1. Präparate aus Eieralbumin : Eieralbumin I*, käufliches Hühnereiweifs mit Alkohol und Aether ausgezogen; *Eieralbumin II*, dasselbe Präparat ohne Behandlung mit Alkohol und Aether; *Eieralbumin III*, A-Syntonin; *Eieralbumin IV*, B-Syntonin; *Eieralbumin V*, B'-Syntonin. *2. Präparate aus käuflichem Blutalbumin : Blutalbumin I*, B-Syntonin; *Blutalbumin II*, A-Syntonin; *Blutalbumin III*, B'-Syntonin. *3. Präparate aus Caseïn : Caseïn I*, gereinigter Käsestoff aus Kuhmilch; *Caseïn II*, B'-Syntonin. *4. Präparate aus Weizenkleber : Kleber I*, A-Syntonin; *Kleber II*, B-Syntonin; *Kleber III*, B'-Syntonin; *Kleber IV*, Kleber in verdünnter Kalilauge gelöst, mit Essigsäure gefällt. *5. Serumeiweifs* aus fast blutkörperchenfreiem Serum von Rinderblut durch Alkohol gefällt, *Fibrin* aus Rinderblut, *Legumin* aus Bohnenmehl. *6. Alkalialbuminate :*

(1) Chem. Centr. 1873, 124 u. 187.

Alkali-Eieralbuminat aus käuflichem Hühnereiweifs nach Lieberkühn's Vorschrift gewonnen, *Alkali-Blutalbuminat* ebenso aus käuflichem Blutalbumin erhalten. 7. *Abkömmlinge der Eiweifskörper* : *Glutin*, reinste Gelatine. *Mucin* aus Submaxillardrüsen nach Städeler's Vorschrift bereitet. Die als A-Syntonine bezeichneten sind durch Salzsäure von 0·4 Proc. aus dem nicht coagulirten Stoffe gewonnen, die B-Syntonine durch rauchende Salzsäure aus dem nicht coagulirten Stoffe, die B'-Syntonine durch rauchende Salzsäure aus den vorher durch Erhitzen coagulirten Eiweifskörpern. Die Versuche ergaben für das Verhältnifs Q des als Ammoniak entwickelten Stickstoffs zum Gesammtstickstoff folgende Werthe :

	Q		Q
Caseïn II	0·112	Eieralbumin I	0·190
Eieralbumin V	0·116	Legumin	0·194
Glutin	0·117	Eieralbumin II	0·197
Eieralbumin IV	0·134	Blutalbumin II	0·203
Blutalbumin III	0·152	Fibrin	0·204
Kleber III	0·154	Eieralbumin III	0·207
Blutalbumin I	0·158	Kleber II	0·237
Caseïn I	0·177	Mucin	0·240
Alkaliblutalbuminat . . .	0·187	Kleber IV	0·261
Alkalieieralbuminat . . .	0·187	Kleber I	0·300.
Serumeiweifs	0·187		

Um eine Vorstellung über die verschiedene Bindung des Stickstoffs in den Eiweifskörpern zu erlangen, prüfte Nasse das Verhalten des Barytwassers gegen verschiedene ihrer Constitution nach bekannte stickstoffhaltige organische Verbindungen und fand : 1. Leicht geben sämmtlichen Stickstoff als Ammoniak ab solche Verbindungen, in welchen NH_2 an ein sauerstoffhaltiges Kohlenstoffatom gebunden ist und solche, in denen der Stickstoff mit allen Affinitäten an ein Kohlenstoffatom gebunden ist. 2. Nur äufserst langsam werden unter Ammoniakentwicklung die Amidosäuren zersetzt. 3. Asparagin verliert nur die Hälfte des Stickstoffes, Kreatin verliert sehr leicht zwei Drittel des Stickstoffs, den Rest schwierig, Harnsäure giebt nur die Hälfte des Stickstoffs leicht ab. Demnach lassen sich die gefundenen Thatsachen am besten folgendermafsen deuten : 1. Ein Theil

des Stickstoffs der Eiweifskörper ist ähnlich gebunden wie in den Aminsäuren und Säureamiden, d. h. gebunden als NH_2 an CO oder an SO_2; vielleicht ist dieser Stickstoff ursprünglich wie im Kreatin gebunden und die Form NH_2 gebunden an CO ist dann erst eine secundäre. Auch an den locker gebundenen Stickstoff der Harnsäure und vielleicht an nitrilartige Verbindungen im Eiweifsmoleküle mufs man denken. 2. Der gröfste Theil des übrigen Stickstoffs ist wie in den Amidosäuren gebunden, die sich mit grofser Leichtigkeit aus Eiweifskörpern bilden. 3. Möglicherweise ist ein kleiner Theil des Stickstoffs so gebunden, wie der schwer austreibbare in der Harnsäure. Nasse hat später das Verhältnifs Q nach einer andern Methode ermittelt, indem Er die Eiweifskörper mit Salzsäure zerlegte und durch rasches Destilliren mit Barytwasser das entstandene Ammoniak austrieb und bestimmte; die Resultate sind folgende:

Substanz	Q	Bemerkungen	Substanz	Q	Bemerkungen
Caseïn II	0·0330	B′-Syntonin	Fibrin	0·100	
Leim	0·0335	reinste Gelat.	Eieralbumin II	0·101	
Eieralbumin V	0·0385	B′-Syntonin	Eieralbumin III	0·102	A-Syntonin
Blutalbumin I	0·0552	B-Syntonin	Legumin	0·102	
Blutalbumin III	0·0575	A-Syntonin	Eieralbumin I	0·112	
Alkaliblutalbuminat	0·0772		Caseïn I	0·125	
Caseïn IIa	0·0798	B′-Syntonin	Kleber IV	0·170	
Blutalbumin II	0·0820	B-Syntonin	Kleber II	0·181	B-Syntonin
Serumeiweifs	0·0889		Kleber I	0·257	
Alkalieieralbuminat	0·0986				

Diese Werthe sind kleiner, als die durch Baryt erhaltenen, nach diesen neuen Werthen ist auch die gegenseitige Stellung der Eiweifskörper mannigfach verschoben. Denkt man sich die Zersetzung der Eiweifskörper im Thierleibe ähnlich vor sich gehend, wie durch verdünnte Säuren oder Alkalien, so läfst sich vermuthen, dafs nur solche Eiweifskörper die Rolle des Proteïns in der Nahrung spielen können, welche ein bestimmtes noch zu vermittelndes Minimum von locker gebundenem Stickstoff enthalten, und dafs Eiweifskörper mit niederen Werthen von Q die Rolle des Leims spielen. Es scheint, dafs im Thierleibe Eiweifskörper entstehen können, die reich an locker ge-

bundenem Stickstoffe sind, für das Caseïn ist das wenigstens der Fall, denn als Muttersubstanz desselben läfst sich das Serumeiweifs ansprechen und es sind die Werthe für Q bei Serumeiweifs = 0·0889, bei Caseïn = 0·125.

H. Ritthausen und R. Pott (1) haben die von Ritthausen (2) begonnene Arbeit über die *Verbindungen der Eiweifskörper mit Kupferoxyd* fortgesetzt, indem Sie aufser der Kupferoxydverbindung des Conglutins auch die des Gluten-Caseïns, des Milch-Caseïns und der im Weingeist und Wasser löslichen Eiweifskörper untersuchten. Sie gelangten zu dem Resultate, dafs die in saurem oder alkalischem Wasser gelösten Eiweifskörper (Albumin vorläufig ausgenommen) durch Kupfersalze bei möglichster Neutralisation der Flüssigkeit zumeist vollständig gefällt werden, indem directe Verbindungen der Eiweifskörper mit Kupferoxyd entstehen. Die Verbindungen lösen sich in kalter verdünnter Kalilauge auf und werden beim Neutralisiren unverändert gefällt. Die Menge Kupferoxyd, welche ein Eiweifskörper zur Bildung einer noch löslichen Verbindung aufnimmt, ist eine bestimmt begränzte, für verschiedene Eiweifskörper verschieden grofse. Die besprochenen Verbindungen eignen sich zu quantitativen Bestimmungen der Eiweifskörper.

J. Goodman (3) empfiehlt das durch Einwirkung von kaltem Wasser auf *Hühnereiweifs* erhaltene „künstliche Fibrin“ (4) als wohlschmeckendes und leicht verdauliches Nahrungsmittel.

J. M. Merrick (5) findet, dafs der in einer filtrirten *Eiweifslösung* durch Chlorzink entstehende Niederschlag entgegen früheren Angaben in Wasser etwas, bei Zusatz von wenig Essigsäure sehr leicht löslich sei.

E. Mathieu und V. Urbain (6) erhielten beim Auspumpen von *Hühnereiweifs* mit der Quecksilberpumpe beträchtliche Mengen von Kohlensäure nebst wenig Sauerstoff und

(1) J. pr. Chem. [2] **7**, 361. — (2) Jahresber. f. 1872, 793. — (3) Chem. News **27**, 255. — (4) Jahresber. f. 1871, 841. — (5) Am. Chemist **4**, 16. — (6) Compt. rend. **77**, 706.

Stickstoff. Die Kohlensäure soll die Ursache sein, dafs das Eiweifs in der Hitze gerinnt, und coagulirtes Eiweifs soll eine Verbindung von einer Albuminsubstanz mit Kohlensäure, gemengt mit Verbindungen sein, welche aus der Albuminsubstanz und den im Eiweifs enthaltenen Salzen beim Coaguliren sich bilden. Albumin, welches man mittelst der Quecksilberpumpe von seiner Kohlensäure und den flüchtigen Salzen (kohlensaures Ammon, Schwefelammonium) befreit, verhält sich, wie *Globulin*. Das *Globulin* scheint die Eiweifsart zu sein, aus der die anderen Eiweifskörper sich durch Addition kleiner Mengen verschiedener Substanzen bilden.

A. Béchamp (1) spricht sich auf Grund von Untersuchungen über das Drehungsvermögen reiner *Eiweifskörper* gegen die Annahme aus, dafs allen Eiweifskörpern eine gemeinsame Verbindung zu Grunde liege, welche durch Vereinigung mit anderen Körpern die verschiedenen Arten der Eiweifskörper liefert. Dumas (2) bemerkt dazu, dafs Er bei der Untersuchung der Kuhmilch drei verschiedene Eiweifskörper darin nachgewiesen habe.

Pflanzenchemie.

Ch. Blondeau (3) vergleicht in einem Aufsatze über die *Ernährung der Pflanzen* die chemischen Vorgänge, welche bei der letzteren stattfinden, mit denen bei der Ernährung der Thiere.

E. Peligot (4) stellte Vegetationsversuche mit Bohnen an, um die Frage über die *Aufnahme von Natronsalzen aus dem Boden* zu entscheiden. Er zog in guter Gartenerde die Pflanzen und wendete zum Begiefsen der in den verschiedenen Gefäfsen wachsenden Individuen verschiedene Flüssigkeiten an und zwar Seinewasser, dann Lösungen von Kochsalz, Chlorkalium, salpeters.

(1) Compt. rend. **77**, 1525. — (2) Daselbst 1529. — (3) Monit. scientif. [3] **3**, 7. — (4) Compt. rend. **76**, 1113; Ann. chim. phys. [4] **30**, 218.

Natrium, salpeters. Kalium und schwefelsaurem Magnesium-Ammonium. Bei der Untersuchung der Asche der vollständig ausgebildeten Pflanzen zeigte es sich, daſs keine derselben aus dem Boden ein Natronsalz aufgenommen hatte, denn die Aschen waren sämmtlich natronfrei. Die Asche der Pflanzen, welche mit Kalisalzlösungen begossen worden waren, enthielt nicht mehr Kali, als die der mit gewöhnlichem Wasser begossenen Pflanzen.

J. Boehm (1) hat gefunden, daſs die *Bildung von Sauerstoff durch grüne, in kohlensäurehaltiges Wasser getauchte Landpflanzen* nicht durch directe Aufnahme der absorbirten Kohlensäure von den chlorophyllführenden Zellen erfolge, sondern daſs sich die Versuchsobjecte zuerst mit einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre bekleiden, und dann wie unter normalen Verhältnissen functioniren. Er gründet diese Aussage auf folgende Thatsachen : 1. In kohlensäurehaltiges Wasser getauchte Blätter von *Juglans* u. s. w. sondern an der Sonne nur sehr wenig Gas ab, wenn die auf ihnen sich bildenden Bläschen gleich im Beginne des Auftretens entfernt werden. 2. Die Gasabscheidung unterbleibt, wenn der Absorptionscoëfficient des Wassers für Kohlensäure durch Temperaturerniedrigung oder Druckerhöhung vergröſsert wird; während gasförmige Kohlensäure unter gleichen Verhältnissen zerlegt wird. 3. Die Gasabscheidung unterbleibt auch, wenn man die Blätter vor dem Versuche mit Wasser injicirt und dadurch die Bedingungen der Bläschenbildung auf denselben vermindert. Injicirte Blätter von Landpflanzen bilden aber in kohlensäurehaltiger Atmosphäre noch viel Sauerstoff.

J. Boehm (2) stellte Versuche über die *Zerlegung der Kohlensäure durch grüne Blätter* von Landpflanzen in Mischungen von Kohlensäure und Wasserstoff an und fand, daſs die Menge des auftretenden Sauerstoffs stets gröſser sei, als das Volum der verschwundenen Kohlensäure. Dieser Gasüberschuſs

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 550; Chem. Centr. 1878, 408 u. 425. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 550.

ist dem Umstande zuzuschreiben, daſs lebende Gewebe von Landpflanzen in einer sauerstofffreien Atmosphäre so lange Kohlensäure entwickeln, als sie überhaupt leben. Die Menge der Kohlensäure ist bedingt vor allem durch die Temperatur. Die Erscheinung der Kohlensäureentwicklung durch lebende Pflanzen in sauerstofffreiem Medium hält Boehm für analog den Vorgängen, welche an der Bierhefe besonders bei deren Selbstgährung zu beobachten sind; es schaffen sich die vom Sauerstoff abgeschlossenen Organismen die zur Abwicklung ihrer Lebensprocesse nöthigen Kräfte durch *„innere Verbrennung."*

A. Heintz (1) stellte Versuche an über die *chemischen Vorgänge beim Aufbewahren von Zuckerrüben,* indem Er Rüben unter einer Glocke aufbewahrte und täglich etwa 10 Stunden trockene und kohlensäurefreie Luft darüber leitete und die entstandene Kohlensäure und das Wasser in Absorptionsapparaten sammelte und wog. Es zeigte sich, daſs in 30 Tagen etwa 0·5 Proc. vom Rübengewichte an Rohrzucker durch den Sauerstoff der Luft zu Kohlensäure und Wasser verbrannten, woraus sich schlieſsen läſst, daſs ceteris paribus eine Miete von 1000 Ctr. Rüben in zwei Monaten 10 Ctr. Zucker verlieren würde. Die in den Rüben enthaltene Luft erwies sich bei der Untersuchung sehr arm an Sauerstoff, reich an Stickstoff und Kohlensäure.

C. Kraus (2) führt die *herbstliche Färbung der Blätter* im Wesentlichen auf drei chemische Processe zurück : Die Gelbfärbung auf Veränderung des Chlorophylls, die braune und rothbraune Färbung auf Ulminbildung aus in den Blättern zurückgebliebenen Kohlehydraten, während für die rothe Färbung das Brenzcatechin als Chromogen dient; die Zerlegung des letzteren erfolgt durch die mit ihm gleichzeitig vorhandenen Pflanzensäuren. Brenzcatechin, Pflanzensäuren und Kohlehydrate

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 670; Dingl. pol. J. **208**, 381. — (2) N. Rep. Pharm. **22**, 273; Pharm. J. Trans. [3] **4**, 385; Arch. Pharm. [3] **3**, 555.

stehen zu einander in genetischer Beziehung. Durch Anhydridbildung und Sauerstoffaustritt aus den Kohlehydraten läfst sich die Entstehung des Brenzcatechins erklären, durch Sauerstoffaufnahme und Spaltung in mehrere Moleküle die Bildung der Pflanzensäuren.

J. Boehm (1) stellte Versuche über den *Einflufs des Leuchtgases auf die Vegetation* an und gelangte dabei zu dem Resultate, dafs das Leuchtgas zu den Ursachen des häufigen Absterbens der Alleebäume zu zählen sei, in deren Nähe sich Gasleitungen befinden, dafs ferner durch eine von Jürgens vorgeschlagene zweckmäfsige Luftdrainage diesem Uebelstande begegnet werden könnte. Ueber die Wirkung des Leuchtgases (2) auf Ahorn und Linden sind ferner Versuche im botanischen Garten in Berlin angestellt worden. Nach dreimonatlicher Einwirkung des Gases waren die kleinen Würzelchen abgestorben, die älteren Wurzeln an ihren Enden erkrankt und wenige Monate später gingen die Bäume zu Grunde.

F. A. Hartsen (3) bespricht den *Einflufs der Jahreszeiten auf die chemischen Bestandtheile der Pflanzen.* Während *Ulmus* und *Mercurialis perennis* im Frühjahre reichlich *Chrysophyll* liefern, ist diefs im Herbste nicht der Fall. In *Isopyrum thalictroïdes* wurden während der Blüthezeit ein amorphes und ein krystallinisches Alkaloïd gefunden, im Herbste war nur das amorphe vorhanden. In *Thalictrum flavum* hat Hartsen (4) ein amorphes Alkaloïd gefunden.

F. Wibel und E. Zacharias (5) beobachteten in dem Flüfschen *Bille,* welches aus dem Sachsenwalde herabfliefst und bei Hamburg in die Elbe mündet, umfangreiche Kalkincrustationen an den darin vorkommenden Species des Laichkrautes *(Potamogeton),* deren unter Wasser befindliche Blätter mit einer Kruste schön krystallisirten kohlensauren Kalkes überzogen sind. Das Wasser des Flusses ist reich an Kalksalzen.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **66**, 293. — (2) Monit. scientif. [3] **3**, 1024. — (3) Chem. Centr. 1873, 205; Pharm. J. Trans. [3] **4**, 516. — (4) Chem. Centr. 1873, 206. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 182.

M a u d e t (1) stellte Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des *Parenchyms* der Pflanzen an; er fand, dafs das Parenchym verschiedener Pflanzen sehr verschiedene Zusammensetzung zeigt. Das Mark von *Aralia papyrifera* enthält : 37 bis 40 Proc. *Cellulose*, 10 Proc. *Medullose*, 35 bis 40 Proc. *pectinsauren Kalk* und 10 bis 15 Proc. *Pectose*. Im *Hollunder-Mark* finden sich 25 bis 30 Proc. *Vasculose*.

W. R o l l m a n n (2) bestimmte das spec. Gewicht des Korkes und fand an möglichst tadellosem Materiale dasselbe : 0·12; 0·15; 0·18 und 0·195, während in den meisten Handbüchern 0·24 angegeben ist.

C. S c h n e i d e r (3) gelangte bei der Untersuchung von *Roggen-* und *Gerstenstroh* auf den Stickstoffgehalt zu folgenden Resultaten :

	Gerste	Roggen	
Spindel	1·840	0·947	Proc. Stickstoff.
Blätter	1·727	2·051	„ „
Stengel	0·855	0·915	„ „

W. D e t m e r (4) stellte aus *Torf* durch Ausziehen mit kohlensaurem Alkali, Fällen der Lösung mit Salzsäure und Reinigen des Niederschlages *Humussäure* dar; dieselbe enthielt nur 0·179 Proc. Stickstoff und entsprach der Formel : $C_{60}H_{54}O_{27}$. Die Humussäure ist amorph, in heifsem Wasser leichter, als in kaltem löslich, die Lösung röthet Lackmus und treibt aus kohlens. Salzen die Kohlensäure aus. Die Lösung der Säure in Ammoniak hinterläfst beim Verdampfen die Verbindung $C_{60}H_{48}(NH_4)_6O_{27}$; durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorcalcium, Eisenchlorid und Silbernitrat erhält man die resp. Verbindungen :


$C_{60}H_{46}Ca_3(NH_4)_2O_{27}$, $C_{60}H_{46}(Fe_2)^{VI}(NH_4)_2O_{27}$, $C_{60}H_{46}Ag_8O_{27}$.

Krensäure und *Apokrensäure* scheinen Oxydationsproducte der Humussäure zu sein. Folgende Tabelle zeigt die Veränderungen des Torfs bei seiner Bildung.

(1) Compt. rend. 77, 1497. — (2) Dingl. pol. J. 207, 431. — (3) Arch. Pharm. [3] 3, 86. — (4) Am. Chemist 3, 302.

	Asche	Zusammensetzung der organischen Substanz N	C	H	O
Brauner Torf von der Oberfläche	2·719	0·80	57·75	5·48	36·02
Fast schwarzer Torf aus einer Tiefe von 7 Fuſs	7·428	2·10	62·02	5·21	30·67
Schwarzer Torf aus einer Tiefe von 14 Fuſs	9·164	4·05	64·07	5·01	26·87.

F. A. Hartsen (1) giebt an, daſs man reines *Chlorophyll* erhält, wenn man Epheublätter mit Alkohol extrahirt, dann mit Benzol digerirt, den Benzolauszug verdampft, das rückständige Extract mit Natronlauge kocht, filtrirt, das Filtrat mit Kochsalz fällt, den Niederschlag mit concentrirter Kochsalzlösung wäscht, dann in Wasser löst und mit Kupfervitriol fällt; durch Auskochen des getrockneten Kupferniederschlags mit Alkohol, Waschen mit Aether und Benzol entfernt man die Kupferseifen, während die Chlorophyllverbindung zurückbleibt, die beim Zerlegen mit Schwefelwasserstoff reines Chlorophyll liefert.

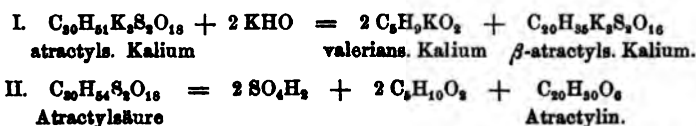
Cannizzaro und Sestini (2) erhielten durch 12stündiges Kochen des *Santonins* mit heiſs gesättigtem Barytwasser das Barytsalz der *Santonsäure*, welche aus der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit durch Aether ausgezogen wird. Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen, orthorhombischen Krystallen, löst sich wenig in kaltem, leicht in heiſsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, wenig in Schwefelkohlenstoff; sie schmilzt bei 161 bis 163°, wird am Licht nicht gelb und giebt mit alkoholischem Kali keine violette Reaction, sie reagirt sauer, zersetzt Carbonate und bildet Salze nach dem Schema einer einbasischen Säure, ihre Zusammensetzung ist $C_{15}H_{20}O_4$. Santonsäure konnte bisher nicht in Santonin umgewandelt werden. *Santonin* giebt durch die Einwirkung von Natriumamalgam einen amorphen Körper, vielleicht *Hydrosantonin*. Brom erzeugt in der Lösung von Santonin in Eisessig eine krystallinische Ausscheidung des Bromadditionsproducts $C_{15}H_{18}O_3Br_2$.

(1) Chem. Centr. 1873, 206; Pharm. J. Trans. [3] 4, 516. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1201; Gazz. chim. ital. 1873, 241.

W. Blomstrand (1) macht darauf aufmerksam, dafs die Santonsäure von H. Hvoslef bereits im Jahre 1863 dargestellt und beschrieben worden ist.

O. Hesse (2) zeigt, dafs die von Heldt (3) dargestellten Verbindungen von *Santonin* mit Natron und Baryt Salze einer Säure sind, die Er *Santoninsäure* nennt; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{15}H_{20}O_4$, das Santonin ist das Anhydrid dieser Säure. Aus dem officinellen *Natrium santonicum* kann man durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure und rasches Ausschütteln mit Aether die Santoninsäure gewinnen; sie bildet weifse, am Lichte unveränderliche Krystalle, welche in Alkohol und Chloroform leicht, in Aether schwer löslich sind. Aetzkali bringt in der alkoholischen Lösung der Säure keine Färbung hervor. Bei 120° so wie bei Einwirkung von Schwefelsäure auf die wässerige Lösung findet Zersetzung der Santoninsäure in Santonin und Wasser statt. Die Santoninsäure ist mit der Santonsäure isomer.

Lefranc (4) hat weitere Studien (5) über die aus der Wurzel von *Atractylis gummifera* erhaltene *Atractylsäure* angestellt. Die Spaltung durch Aetzkali erfolgt in zwei Phasen nach folgenden Gleichungen :



$$\text{I.}\quad \underset{\text{atractyls. Kalium}}{C_{30}H_{51}K_3S_2O_{18}} + 2\,KHO = \underset{\text{valerians. Kalium}}{2\,C_5H_9KO_2} + \underset{\beta\text{-atractyls. Kalium.}}{C_{20}H_{35}K_3S_2O_{16}}$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Atractylsäure}}{C_{30}H_{54}S_2O_{18}} = 2\,SO_4H_2 + 2\,C_5H_{10}O_2 + \underset{\text{Atractylin.}}{C_{20}H_{30}O_6}$$

Das *Atractylin* ist eine gummiartige, geruchlose, süfs schmeckende Substanz, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; es reagirt schwach sauer und giebt mit Alkalien und alkalischen Erden in Wasser lösliche, unbeständige Verbindungen. Concentrirte Schwefelsäure löst Atractylin mit goldgelber Farbe, welche beim Erwärmen zuerst in purpurroth und dann in veilchenblau übergeht. Concentrirte Salpetersäure löst es bei ge-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1471. — (2) Daselbst 1280. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 812. — (4) Compt. rend. 76, 438. — (5) Jahresber. f. 1869, 777.

wöhnlicher Temperatur auf, beim Erhitzen zerstört sie es. Verdünnte Kalilauge zerlegt das Atractylin in *Atractyligenin* und einen zuckerartigen Körper.

J. Gajevsky (1) erhielt bei der Oxydation von *Curcumin* mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure *Terephtalsäure.*

E. Kopp (2) empfiehlt zur Bereitung von *Brasilin* die beim Aufbewahren von Brasilienholzextract sich abscheidenden braunrothen Krusten mit 5procentiger Salzsäure zu zerreiben, mit Wasser zu waschen und den Rückstand aus 10- bis 15procentigem Weingeist und zuletzt aus Wasser umzukrystallisiren. Reines Brasilin ist farblos, seine Lösungen werden an der Luft allmählich rothgelb, die Lösung in Natron ist carminroth, durch Zinkstaub wird sie farblos. Bei der trockenen Destillation liefert das Brasilin *Resorcin.* Dem Brasilin kommt die Formel $C_{22}H_{18}O_7$ zu und es existirt zwischen ihm, *Hämatoxylin* und *Resorcin* folgende Beziehung :



$$\underset{\text{Brasilin}}{C_{22}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Hämatoxylin}}{C_{16}H_{14}O_6} + \underset{\text{Resorcin.}}{C_6H_6O_2}$$

W. Grieſsmeyer (3) findet, daſs das aus der Süſsholzwurzel dargestellte *Glycyrrhizin* nicht nur durch Kochen mit verdünnten Säuren, sondern auch durch Kochen mit Salzlösungen und sogar mit Wasser in *Glycyrretin* und gährungsfähigen Zucker gespalten wird.

S. W. Johnson (4) hat eine der Hauptmenge nach aus *Carex stricta, Carex stellulata, Eleocharis tenuis* und *Glyceria nervata* bestehende *Heu*sorte untersucht und folgendes Resultat erhalten :

Wasser	14·3
Asche	3·3
Cellulose (Rohfaser)	31·6
Eiweiſskörper	7·8
Fett und Wachs (Aetherextract) . . .	3·1
Stickstofffreie, in Wasser, Säure und Alkali lösliche Stoffe	39·9
	100·0.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 196. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 446; N. Arch. ph. nat. **46**, 46. — (3) Dingl. pol. J. **209**, 228. — (4) Am. Chemist 1873, **4**, 179.

Neubauer und v. Canstein (1) haben in der *Rebthränenflüssigkeit* weinsauren Kalk, phosphorsauren Kalk, Salpeter, Ammoniak, Zucker, Inosit und Gummi nachgewiesen.

Th. Berg (2) hat das in der *Cetraria islandica* enthaltene *Lichenin* und den *jodbläuenden* Stoff dieser Flechte untersucht. Er kocht die mechanisch gereinigte Flechte so lange mit immer neuen Portionen Wasser aus, bis Alkohol keine Trübung mehr erzeugt; aus den colirten Auszügen scheidet sich nach 24 Stunden das Lichenin als Gallerte ab und wird von der den Bitterstoff und den jodbläuenden Stoff enthaltenden Flüssigkeit durch Leinen getrennt und mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der blauen Reaction mit Jod gewaschen. Die auf dem Leinentuch bleibende Gallerte löst man in Salzsäure und fällt mit Alkohol, preſst ab und trocknet allmählich. Die von der Licheningallerte getrennte Flüssigkeit wird auf ein kleines Volumen verdampft, mit Alkohol gefällt und der bald klebrig werdende Niederschlag des jodbläuenden Stoffes mit Alkohol erschöpfend gewaschen, dann getrocknet. Die Analysen des Lichenins sowohl als des jodbläuenden Stoffes entsprechen der Formel $C_6H_{10}O_5$. Durch Kochen mit Wasser, durch Behandeln mit Malzauszug, Speichel, Pankreasauszug und Magensaft entsteht aus dem Lichenin kein Zucker, dagegen wird es durch Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure in Zucker umgewandelt. Der jodbläuende Stoff liefert beim anhaltenden Kochen mit Wasser etwas Zucker, bei der Behandlung mit Säure geht er leicht vollständig in Zucker über. Lichenin quillt in Eisessig auf, ohne sich zu lösen, auf 100° erwärmt entsteht eine Gallerte, welcher die Zusammensetzung $C_6H_7(C_2H_4O)_3O_5$ entspricht. Der jodbläuende Stoff wird durch Eisessig nicht verändert. Lichenin sowohl als der jodbläuende Stoff werden durch Schwefelsäure und Jod nicht gebläut; in Chlorzink sind beide löslich, in Schweizer's Reagens löst sich nur das Lichenin. Alkoholische

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1411. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 1878, 129 u. 161.

Kalilauge verändert beim Kochen das Lichenin ziemlich stark, den jodbläuenden Stoff sehr wenig. Das Lichenin liefert mit Kali und Natron Verbindungen, der jodbläuende Stoff nicht. Es gelang auf keine Weise, das Lichenin in jodbläuenden Stoff oder diesen in Lichenin umzuwandeln.

L. Raab (1) theilt neuerdings (2) Ergebnisse der Untersuchung verschiedener *Kartoffel*sorten auf ihren Stärkegehalt mit.

J. B. Hannay (3) hat die Aschen von drei *Kartoffel*sorten untersucht. Nr. 1 gesunde Kartoffeln aus schwarzem, trocken gelegtem Acker gaben 3·8 Proc. Asche, Nr. 2 kranke, für Menschen und Thiere ungenieſsbare Kartoffeln von demselben Acker gaben 3·9 Proc. Asche, Nr. 3 in geringem Grade kranke Kartoffeln aus lehmigem Boden.

	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.
Löslicher Theil :			
Kalium	36·77	37·86	48·11
Natrium	3·24	3·12	0·68
Magnesium	1·87	0·00	0·04
Kohlensäureanhydrid	15·88	15·57	15·45
Phosphorsäureanhydrid	8·37	6·90	5·55
Schwefelsäureanhydrid	4·95	5·44	6·28
Chlor	4·61	6·96	7·37
Unlöslicher Theil :			
Kieselsäureanhydrid	1·74	6·12	1·02
Eisenoxyd u. Thonerde	0·62	0·89	1·17
Calcium	3·70	2·80	2·92
Magnesium	0·88	0·60	0·02
Kohlensäureanhydrid	2·90	1·45	1·34
Phosphorsäureanhydrid	3·70	3·06	6·20
Unverbrannte Kohle	1·98	0·00	0·00
Sauerstoff	9·64	9·03	9·23
	100·80	99·80	100·38.

A. S. Wilson (4) fand die Asche kranker *Kartoffeln* folgendermaſsen zusammengesetzt :

(1) N. Jahrb. Pharm. **39**, 15. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 804. — (3) Chem. News **27**, 147. — (4) Chem. News **28**, 91.

Kalium	44·51	Uebertrag	68·29
Natrium	0·25	Kohlensäure	15·80
Magnesium	2·36	Chlor	1·37
Calcium	1·12	Eisenoxyd	0·53
Phosphorsäureanhydrid	14·48	Kieselsäure	2·89
Schwefelsäureanhydrid	5·57	Sauerstoff	11·22
	68·29		100·10.

Er hebt besonders den geringen Gehalt an Kalk und Magnesia gegenüber gesunden Kartoffeln hervor.

Thumbach (1) fand in den Köpfen von aus Algier bezogenem *Spargel* kaum Spuren, dagegen in den unteren Stengeltheilen 1·7 bis 2 Proc. Zucker und erklärt diesen Unterschied durch die lebhafte Zellbildung, welche in der in Verlängerung begriffenen Spitze des Spargeltriebes stattfindet.

H. Ritthausen (2) hat die nach einer früheren Mittheilung (3) aus *Wickensamen* (welche aus Attica in Griechenland stammten) erhaltene *asparaginähnliche Substanz* auch aus den einheimischen am Rhein gebauten schwarzen Wicken erhalten und durch die Analyse die früher aufgestellte empirische Formel $C_8H_{16}N_3O_6$ bestätigt. Die Substanz quillt in Salpetersäure von 1·2 spec. Gewicht zu einer stärkekleisterartigen, in Wasser wenig löslichen Masse auf, die beim Erhitzen unter schwacher Gasentwicklung eine gelbe Lösung giebt, und beim vorsichtigen Verdampfen im Wasserbade einen amorphen, an den Rändern tief violett gefärbten Rückstand läfst. Rauchende Salpetersäure löst die Substanz unter Entwickelung farb- und geruchloser Gase; in der Lösung wurde keine Aepfelsäure gefunden.

T. Greenish (4) hält die Beimischung von Weizenmehl zum *Senf* für eine Verfälschung, da dieselbe nicht, wie man angiebt, geeignet sei, die Haltbarkeit zu erhöhen.

E. S. Breidenbaugh (5) erhielt bei der Untersuchung von 5 *Tabak*sorten folgende Resultate :

(1) N. Rep. Pharm. **22**, 391. — (2) J. pr. Chem. [2] **7**, 374. — (3) Jahresber. f. 1870, 883. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 381. — (5) Am. Chemist **3**, 286.

	1.	2.	3.	4.	5.
Kieselsäure	0·13	0·13	0·08	0·12	0·13
Chlor	0·55	0·05	1.70	0·83	1·05
Schwefelsäure	0·77	0·42	1·14	0·95	0·53
Phosphorsäure	0·30	0·34	0·40	0·34	0·43
Kalk	4·12	1·34	2·46	5·34	4·73
Magnesia	0·83	0·43	0·80	0·81	1·51
Kali	2·48	3·12	4·36	2·95	3·41
Natron	1·15	0·12	0·23	0·24	0·14
Unlöslicher Rückstand	2·28	3·12	1·36	1·13	1·86
Wasser	38·00	59·51	33·76	36·90	27·23
Stickstoff	1·28	0·39	1·17	0·98	0·74
Organische Substanz	48·16	31·03	52·54	49·31	58·20
	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00.

A. Percy Smith (1) fand in der Asche von Havannah-cigarren :

Schwefels. Kalium	7·401
Kohlens. Kalium	9·012
Schwefels. Natrium	5·764
Chlornatrium	3·272
Kohlens. Natrium	1·089
Schwefels. Calcium	4·180
Kohlens. Calcium	45·400
Eisenoxyd und Phosphorsäure	0·460
Calcium- und Magnesiumphosphat	9·210
Kieselsäure	9·641
Kohle	3·162
Thonerde, kohlens. Lithium und Verlust	1·459
	100·000.

E. Heubel's Untersuchung über den Nicotingehalt des *Tabaksrauches* wurde schon S. 813 besprochen.

A. S. Wilson (2) theilt die folgenden Resultate der Untersuchung von 10 *Thee*sorten mit :

Sorte	A	B	C	D	E*)
Moning	6·00	3·15	2·03	0·82	0·05
„	5·82	2·73	2·52	0·57	0·07
„	5·90	2·76	2·36	0·73	0·07
„	5·55	2·66	2·21	0·68	0·09

*) A bedeutet Aschen-Proc., B den in Wasser löslichen Antheil der Asche, C den in Salzsäure löslichen Antheil, D kieselsaure Verbindungen, E Eisenoxyd.

(1) Chem. News 29, 261 u. 324. — (2) Chem. News 29, 307.

Sorte	A	B	C	D	E
Kaisow	5·48	3·33	1·88	0·22	0·05
Foochow Pekoe	6·15	3·20	2·16	0·79	0·09
Assam Souchong	5·15	2·90	2·05	0·20	0·03
Green Assam	5·32	2·94	2·11	0·27	0·08
Feiner grüner Thee	7·14	2·38	3·19	1·57	0·12
Gemischter schwarzer Thee	5·68	2·86	2·38	0·49	0·04.

J. A. Wanklyn (1) fand bei der Untersuchung von sechs verschiedenen *Thee*sorten einen mittleren Aschengehalt von 5·92 Proc. des getrockneten Thee's. Da mit Wasser erschöpfter Thee weniger lösliche Aschenbestandtheile enthält, als ungebrauchter Thee, so empfiehlt Wanklyn für die Werthbestimmung den Gesammtaschengehalt und die Menge der löslichen Aschenbestandtheile zu ermitteln. Er hat solche Bestimmungen von den Blättern folgender Pflanzen ausgeführt :

	Gesammtasche	In Wasser löslich	In Wasser unlöslich	
Gewöhnlicher Thee	5·92	3·55	2·37	Proc.
Paraguaythee	6·28	4·22	2·06	„
Buche	4·52	2·00	2·52	„
Brombeere	4·53	1·84	2·69	„
Himbeere	7·84	1·72	6·12	„
Weifsdorn	8·05	3·78	4·27	„
Weide	9·34	4·16	5·18	„
Pflaumenbaum	9·90	5·66	4·24	„
Flieder	10·67	3·19	7·48	„
Stachelbeere	13·50	7·83	5·67	„

W. M. Williams, A. H. Allen und A. Bird (2) streiten über die *Verfälschung des Thee's mit Eisenfeile*. Von der einen Seite wird behauptet, dafs diese Verfälschung öfter beobachtet sei, während anderseits das Vorkommen von gröfseren Eisenmengen im Thee auf Hämatit oder Magnetit bezogen wird.

R. Weyrich (3) hat 23 verschiedene *Theesorten* untersucht; Er bestimmte nach der Methode von Mulder das Coffeïn, die Aschenmenge des im Wasser löslichen Theils und des unlöslichen Theils, ferner den Kaligehalt, den Phosphorsäure-

(1) Chem. News 29, 186; Pharm. J. Trans. [3] 4, 344. — (2) Chem. News 29, 259, 275, 287, 302, 303. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. 1873, 322 und 353.

gehalt und die Gesammtmenge des Stickstoffs. Beim gelben und grünen Thee sind die wohlfeileren Sorten reicher an Coffeïn, als die besseren, beim schwarzen Thee findet das Umgekehrte statt, der Blumenthee verhält sich in den meisten Fällen ähnlich dem schwarzen Thee. Die Unterschiede im Gesammtaschengehalte und in dem Aschengehalte des im Wasser löslichen Theils der verschiedenen Theesorten sind sehr geringe und es kommen hier solche Unregelmäſsigkeiten vor, daſs man den Aschengehalt nicht zur Werthbestimmung des Thee's verwenden kann, dasselbe gilt für den Kaligehalt. Der Phosphorsäuregehalt steigt im Allgemeinen mit der Güte des Thee's, könnte also als Werthmesser benutzt werden. Die Bestimmungen des im Wasser löslichen Antheils im Thee und die Gesammtstickstoffbestimmungen ergaben groſse Unregelmäſsigkeiten. Entgegen den Ansichten von Zöller (1) ist demnach Weyrich der Ansicht, daſs man mit Hülfe der Chemie nicht im Stande sei, den Werth unverfälschter Theesorten zu bestimmen; zu demselben Resultate gelangt Er auch durch die chemische Untersuchung von 25 verschiedenen *Kaffeesorten*.

P. Carles (2) hat eine neue Sorte von persischem *Opium* untersucht; dasselbe ist sehr hygroskopisch, liefert 52 Proc. wässerigen Extracts, enthält 8·4 Proc. Morphin, 3·6 Proc. Narcotin und etwas Glycose.

B. Lillard (3) berichtet von günstigen Erfolgen, welche Versuche des Anbaues von *Mohn* zur Gewinnung von Opium in der Nähe von Nashville (Tennessee) ergaben.

L. Perier (4) fand, daſs *Opiumextract* mit dem doppelten Gewichte Wasser von 15° übergossen sich bis auf eine Spur Rückstand löst, während bei Anwendung gröſserer Wassermengen bedeutende Quantitäten von harziger Substanz sich ungelöst abscheiden; wenn diese harzige Substanz mit Wasser gewaschen ist, kann man sie in concentrirten Lösungen von Opiumextract vollständig lösen.

(1) Jahresber. f. 1871, 817. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 3, 863. — (3) Am. Pharm. Ass. Proc. 1872, 241. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 4, 261.

J. Jobst (1) bespricht den Werth der am 27. Mai 1873 in Amsterdam zum Verkaufe gelangten *Java-Chinarinden*. Die Calisayarinden zeigen einen gröfseren Gesammtalkaloïdgehalt, als im vorigen Jahre, zwei Sorten davon bleiben im Chiningehalte gegen das Vorjahr zurück, wogegen zwei andere Sorten sich für die Chininfabrikation eignen werden, deren eine einen sehr hohen Gehalt an Chinin aufweist. *Cinchona officinalis* hat gegen das letzte Mal an Chinin gewonnen, an Cinchonidin verloren. *Cinchona Hasskarliana* und *Pahudiana* haben im Chiningehalte zugenommen, dagegen an Cinchonidin verloren; vielleicht ist diese Thatsache auf Rechnung einer passenden Düngung zu setzen. *Cinchona succirubra* ist reich an Cinchonidin, dessen Gehalt sich mit fortschreitendem Wachsthum theilweise auf Kosten des Chinins vermehrt. *Cinchona caloptera* zeigt wenig werthvolle Eigenschaften.

P. Carles (2) fand bei der Untersuchung der Rinden von *Cinchona Calisaya, C. lancifolia* und *C. succirubra*, dafs alle Schichten der Rinde Chinin enthalten, dafs aber die äufseren Schichten am reichsten daran sind und dafs sich gegen den Bast zu der Chiningehalt successive vermindert; für das Cinchonin ergab die Mehrzahl der Versuche dasselbe Resultat, wie für Chinin, zwei Versuche zeigten aber das Gegentheil. — Aufser den bisher bekannten Bestandtheilen der Chinarinden fand Carles (2) *Glucose*, wahrscheinlich als Zerlegungsproduct der Chinagerbsäure. Ammoniakbestimmungen ergaben, dafs die an Alkaloïden reichsten Rinden am wenigsten Ammoniak enthalten. Die Analyse der Asche von verschiedenen Sorten Chinarinde ergab folgende Resultate :

	Huanucorinde		Calisayarinde		Succirubrarinde	
Asche . . .	1·831	1·885	1·350	1·361	1.402	1.741
Unlösliche Kieselsäure	0·268	0·241	0·028	0·032	0·020	0·031
Lösliche Kieselsäure .	0·041	0·047	0·024	0·031	0·025	0·018
Thonerde . . .	0·061	0·050	0·030	0·020	0·062	0·052

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1129; N. Rep. Pharm. 22, 602. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 3, 643, 723.

	Huanucorinde		Calisayarinde		Succirubrarinde	
Eisen	0·061	0·042	0·065	0·049	0·053	0·070
Mangan	0·048	0·026	0·027	0·032	0·042	0·025
Kalk	0·376	0·383	0·382	0·379	0·546	0·720
Magnesia	0·034	0·034	0·016	0·031	0·021	0·018
Kali	0·429	0·540	0·340	0·252	0·215	0·298
Natron	0·081	0·069	0·041	0·052	0·048	0·034
Kupfer	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Kohlensäure	0·309	0·318	0·333	0·345	0·280	0·291
Schwefelsäure	0·027	0·034	0·036	0·038	0·035	0·034
Phosphorsäure	0·074	0·053	0·048	0·067	0·045	0·042
Chlor	0·015	0·009	0·008	0·010	0·014	0·012

D. Hanbury (1) giebt an, dafs nach Seinen an Ort und Stelle eingeholten Erkundigungen die Gewinnung von *Manna* in *Calabrien* nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt und dafs calabrische Manna als Handelsartikel in Wirklichkeit nicht mehr existirt.

E. R. Squibb (2) findet in der Bereitung den Grund der Verschiedenheit der verschiedenen im Handel vorkommenden Aloësorten. Die als *Aloë socotrina* bezeichneten Sorten werden durch Eintrocknenlassen des freiwillig aus den Einschnitten der Pflanze ausfliefsenden Saftes gewonnen und besitzen eine milde Wirkung; die als *Barbadosaloë* bezeichneten Sorten werden durch Auskochen und Eindampfen in der Siedhitze gewonnen; sie wirken heftig auf den Organismus und sollten nur in der Thierarznei verwendet werden.

M. Leger (3) hat eine Untersuchung über den Gehalt des *Kirschlorbeerwassers* an Blausäure angestellt. Er bereitete in den 12 Monaten eines Jahres aus je 1000 g Blätter 1500 g Destillat und erhielt folgende Gehalte an Blausäure :

Januar		76 mg
Februar		96 „
März		100 „
April	alte Blätter	76 „
	Knospen	100 „

(1) Monit. scientif. [3] 3, 176; N. Rep. Pharm. 22, 81; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 22, 131. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 3, 994; Am. Pharm. Ass. Proc. 1872, 286. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 3, 971.

Mai { alte Blätter . .	44	mg
Mai { neue Blätter .	110	„
Juni alte und neue Blätter	84	„
Juli	125	„
August	116	„
September	110	„
October	116	„
November	100	„
December	66	„

Der Verlust an Blausäure, den das Kirschlorbeerwasser beim Aufbewahren erleidet, ist besonders grofs, wenn diefs in mit Kork verschlossenen und nicht vollkommen gefüllten Flaschen geschieht.

E. R. Squibb (1) giebt an, dafs die wirksame Wurzel von *Aconitum* beim Kauen einen bitteren Geschmack hervorruft, während wirkungslose Wurzel geschmacklos ist.

H. Weppen (2) hat den Wurzelstock von *Veratrum album* untersucht. Er fand neben den bereits bekannten Bestandtheilen einen Bitterstoff in geringer Menge, den Er *Veratramarin* nennt, und die *Jervasäure*. Zur Darstellung der letzteren wird die zerkleinerte Wurzel mit kaltem und kochendem Wasser erschöpft, der filtrirte Auszug auf ein Fünftel eingedampft, mit Bleizucker ausgefällt 14 Tage stehen gelassen. Der gewaschene Bleiniederschlag, ein Gemenge von Kryställchen mit einem amorphen Körper, wird von der amorphen Beimengung mit Essigsäure befreit, das in Essigsäure Unlösliche mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das vom Schwefelblei erhaltene Filtrat liefert beim Abdampfen Krystalle, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Ueberführen in das Bleisalz durch Fällen ihrer wässerigen Lösung mit Bleizucker und Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff gereinigt werden. Die Jervasäure ist krystallinisch, in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in den heifsen Flüssigkeiten leichter löslich, Aether löst davon wenig auf, in Benzol, Schwefel-

(1) Am. Pharm. Ass. Proc. 1872, 229. — (2) Arch. Pharm. [3] 2, 101 und 193.

kohlenstoff, Petroleumäther, Amylalkohol und verdünnten Säuren ist sie unlöslich. — Die Jervasäure wird aus ihren Lösungen durch neutrales und basisch-essigsaures Blei gefällt, salpeters. Silber giebt einen weifsen Niederschlag, der in der Siedhitze kein metallisches Silber abscheidet, Eisenoxydulsalz verändert die Lösung der Säure nicht, Zinksulfat erzeugt keinen Niederschlag, schwefels. Kupfer erzeugt in Lösungen der freien Säure keinen, in ihren Salzlösungen einen gelbgrünen Niederschlag, Quecksilberchlorid und salpeters. Quecksilberoxyd geben keinen, salpeters. Quecksilberoxydul einen weifsen Niederschlag. Nach den Analysen kommt der Jervasäure die Formel $C_{14}H_{10}O_{12} + 2H_2O$ zu. Weppen hat noch folgende Salze der Jervasäure dargestellt und analysirt :

Jervas. Kalium	$C_{14}H_6O_{12}K_4 + 2H_2O$
Jervas. Natrium	$C_{14}H_6O_{12}Na_4 + 8H_2O$
Jervas. Baryum	$C_{14}H_6O_{12}Ba_2$
Jervas. Strontium	$C_{14}H_6O_{12}Sr_2 + H_2O$
Jervas. Calcium	$C_{14}H_6O_{12}Ca_2 + 6H_2O$
Saures jervas. Silber	$C_{14}H_8O_{12}Ag_2 + 2H_2O$
Neutrales jervas. Silber	$C_{14}H_6O_{12}Ag_4$
Jervas. Quecksilberoxydul	$C_{14}H_6O_{12}Hg_4 + 4H_2O$.

Pelletier und Caventou dürften die Jervasäure bereits unter den Händen gehabt haben, hielten sie aber für Gallussäure.

H. Höhn hat auf Veranlassung von H. Ludwig (1) aus den Ignatiusbohnen die von Pelletier und Caventou entdeckte *Igasursäure* dargestellt und untersucht; Eisenoxydsalz wird durch die Säure dunkelgrün, Eisenoxydulsalz bleibt unverändert, ammoniakalische Silberlösung wird reducirt, essigs. Blei giebt einen gelben krystallinischen Niederschlag. Nach diesen Reactionen soll die Igasursäure zu der eisengrünenden Gerbsäure gehören.

J. Lefort (2) fand, dafs die im August gesammelten *Belladonnablätter* 0·443 bis 0·482 Proc., die im Mai gesammelten

(1) Arch. Pharm. [3] 3, 137. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 23, 240.

Blätter 0·392 bis 0·421 Proc., die 2 bis 3jährigen Wurzeln 0,4718 bis 0·4886 Proc. und die 7- bis 8jährigen Wurzeln 0·2541 bis 0·3128 Proc. *Atropin* enthalten.

W. Saunders (1) macht Angaben über die Ausbeute an alkoholischem Extract aus *Cannabis indica*. 1 Pfund des ostindischen Krautes gab 15 Drachmen 58 Grains Extract.

R. Rother (2) findet, daſs Alkohol die medicinisch wirksamen Substanzen der *Senegawurzel* extrahirt, daſs nach dem Verdampfen des Alkohols ein Rückstand bleibt, welcher mit Wasser behandelt einen weiſsen Rückstand hinterläſst und nur zum Theile löslich ist; setzt man etwas kohlens. Magnesia zu, so läſst sich die Flüssigkeit leicht filtriren, das Filtrat eignet sich zur Herstellung pharmaceutischer Präparate, die sehr haltbar sind, da sie keine pectinartigen Körper enthalten.

M. Bond (3) empfiehlt behufs der Bereitung des *Extractum aurantii corticis*, die Orangenschalen mit Glycerin und verdünntem Weingeist zu extrahiren.

F. A. Hartsen (4) stellt aus den *Thamusbeeren* einen rothen Farbstoff dar, indem Er die aus den Beeren gepreſste Flüssigkeit kocht und den dabei entstandenen Niederschlag nach dem Trocknen mit Benzol auszieht; nach dem Verdampfen des Benzols bleibt der Farbstoff krystallisirt zurück.

E. Donath (5) hat die *Beeren des Wachholderstrauches* (Juniperus communis) untersucht und folgende Zusammensetzung gefunden :

Wasser	29·44	Proc.
Aetherisches Oel	0·91	„
Ameisensäure	1·86	„
Essigsäure	0·94	„
Aepfelsäure (gebunden)	0·21	„
Oxalsäure	0·00	„
Wachsähnliches Fett	0·64	„
	34·00	„

(1) Am. Pharm. Ass. Proc. 1872, 220. — (2) Am. Pharm. Ass. Proc. 1872, 209. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 4, 423. — (4) Chem. Centr. 1873, 204; Compt. rend. 76, 385. — (5) Dingl. pol. J. 208, 300.

Uebertrag	34·00	Proc.
Grünes Harz (des ätherischen Auszuges) . . .	8·46	„
Hartes braunes Harz (des alkohol. Auszuges) .	1·29	„
Bittere, von Steer Juniperin genannte Substanz	0·37	„
Pectine	0·73	„
Proteïnsubstanzen	4·45	„
Zucker	29·65	„
Cellulose	15·38	„
Mineralsubstanzen als Asche gewogen	2·33	„
	97·11	Proc.

M. Chardon (1) fand an den Deckblättchen der in Algier wachsenden *Sonnenblume (Helianthus annuus)* eine durchsichtige, farblose harzige Masse, deren Geruch ähnlich dem des Harzes von *Pinus maritima* ist; dieselbe ist in Alkohol löslich, trocknet in dünnen Schichten an der Luft zu einer harten spröden Masse ein, reducirt Fehling'sche Flüssigkeit beim Kochen nicht und liefert beim vorsichtigen Erhitzen ein ätherisches Oel und einen colophoniumartigen Rückstand.

J. R. Jackson (2) theilt mit, dafs die wahrscheinlich in Folge eines Gehaltes an Cumarin wohlriechenden Blätter von *Liatris odoratissima* in Amerika zur Erzeugung wohlriechender Essenzen verwendet werden; auch dem Tabak werden die Blätter ihres angenehmen Geruches wegen beigemengt.

F. S. Wayne (3) fand in der Wurzel der *Baumwollenstaude* (Gossypium herbaceum) Zucker und ein farbloses Harz, welches sich an der Luft dunkelroth färbt.

A. W. Bennett (4) giebt in einer Abhandlung über die *indischen Simarubeen* an, dafs auf der Rinde von *Ailanthus malabarica* ein Harz vorkomme, welches in reinem Zustande weich, in Alkohol leicht löslich und von angenehmem Geruche ist.

A. Boutin (5) fand in dem trockenen Kraute von *Amarantus Blitum* 11·68 Proc. salpeters. Kalium und ist in Folge einiger Vegetationsversuche zu der Ansicht gelangt, dafs diese Pflanze

(1) Pharm. J. Trans. [3] 4, 322. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 4, 322. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 22, 245. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 3, 301, 341, 381. — (5) Compt. rend. 76, 418.

unter dem Einflusse der Alkalien aus dem Stickstoff der atmosphärischen Luft die Salpetersäure bilde.

W. Skey (1) hat aus dem *Kerne der Beere des Karakabaumes* (Corynocarpus laevigata) einen giftigen Bitterstoff dargestellt, den Er *Karakin* nennt. Die von der Schale befreiten Kerne werden zerquetscht und so lange mit kaltem Wasser behandelt, bis der Rückstand nicht mehr bitter schmeckt; der wässerige Auszug wird mit Essigsäure bis zur sauren Reaction versetzt, das dabei sich abscheidende Caseïn und Emulsin abfiltrirt und das Filtrat so lange mit Thierkohle digerirt, bis die Flüssigkeit nicht mehr bitter schmeckt. Aus der Thierkohle zieht kochender Alkohol das Karakin aus, welches sich nach dem Auskühlen der alkoholischen Lösung in sternförmig gruppirten Krystallnadeln abscheidet. — Das Karakin ist weiſs, perlglänzend, schmeckt bitter, reagirt schwach sauer, schmilzt bei 100°; es ist schwer löslich in kaltem, leichter in heiſsem Wasser, löslich in Alkohol, Salzsäure, Essigsäure, Ammoniak, Kalilauge, unlöslich in Aether und Chloroform; es ist stickstofffreï und giebt mit Kaliumquecksilberjodid und Gerbsäure keine Niederschläge; alkalische Kupferoxydlösung giebt mit Karakin einen grünen Niederschlag, wie das Digitalin, der durch Karakin erzeugte Niederschlag scheidet beim Erwärmen auf 100° Kupferoxydul ab, der durch Digitalin erzeugte Niederschlag verändert sich dagegen nicht.

B. Corenwinder (2) fand in den Samen von *Bertholletia excelsa* :

Wasser		8·00
Oel		65·60
Stickstoffhaltige Substanzen		15·31
Stickstofffreie organische Substanzen		7·39
Phosphorsäure	1·35	3·70
Kalk, Kali, Kieselsäure u. s. w.	2·35	
		100·00.

(1) Chem. News 27, 190; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 627. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 4, 86.

J. Broughton (1) hat die Rinde von *Azadirachta indica* untersucht, welche in Indien als Heilmittel, besonders gegen Fieber angewendet wird. Er fand darin als wesentlichsten Bestandtheil ein dunkelbraunes, weiches, bitterschmeckendes Harz, dem Er die Formel $C_{36}H_{50}O_{11}$ giebt; dieses Harz liefert beim Behandeln mit Salpetersäure eine Nitroverbindung von der Zusammensetzung $C_{36}H_{46}(NO_2)_4O_{11}$.

J. Piccard (2) erhielt aus den Knospen verschiedener Populusarten, z. B. *P. pyramidalis, P. nigra, P. balsamifera* einen gelben Farbstoff, den Er *Chrysin* nennt, auf folgende Weise. Der weingeistige Auszug von 100 Theilen frischer Knospen wird bei 70° mit einer alkoholischen Lösung von 12 Theilen Bleizucker versetzt, am folgenden Tage vom Niederschlage abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und nach Entfernung des Schwefelblei's der Weingeist abdestillirt; das rückständige Harz wird nach Entfernung der darüber stehenden Flüssigkeit in wenig heifsem Weingeist gelöst, das nach wenigen Tagen sich abscheidende rohe Chrysin mit wenig Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff von wachsartigen Fetten, Harzen und etwas Schwefel, durch kochendes Wasser von Salicin und Populin, durch kochendes Benzol von Tectochrysin befreit, dann auf 275° erhitzt, um einige Verunreinigungen zu zerstören, mit etwas Bleiessig von verunreinigenden Farbstoffen befreit und nach Entfernung des Blei's zweimal aus Weingeist umkrystallisirt. Reines Chrysin krystallisirt in hellgelben glänzenden Tafeln; es schmilzt bei 275° und sublimirt bei noch höherer Temperatur; in siedendem Alkohol, Eisessig und Anilin ist es leicht löslich, in Aether wenig, in Schwefelkohlenstoff, Petroleum, Chloroform kaum, in Wasser unlöslich. Alkalische Flüssigkeiten lösen es leicht, durch Kochen mit alkalischen Laugen unter Druck oder Erhitzen mit Natronkalk wird es unter Abscheidung eines nach Bittermandelöl riechenden Oeles zer-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 8, 992. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 884, 890 u. 1160.

setzt. Eisenchlorid färbt die weingeistige Chrysinlösung schmutzig violett. Concentrirte Schwefelsäure und concentrirte Salpetersäure lösen Chrysin auf, die letztere bildet ein Nitroproduct. Die Zusammensetzung des Chrysins wird durch die Formel $C_{15}H_{10}O_4$ ausgedrückt. Durch Einwirkung von Brom auf alkoholische Chrysinlösung entsteht das in Nadeln krystallisirende *Dibromchrysin* $C_{15}H_8Br_2O_4$. Jod bei Gegenwart von Jodsäure erzeugt aus Chrysin *Dijodchrysin* $C_{15}H_8J_2O_4$. Durch Einwirkung von Chlor auf alkoholische Chrysinlösung entstehen nicht näher untersuchte Krystallnadeln, wahrscheinlich *Chlorchrysin*. Salpetersäure bildet aus Chrysin *Nitrochrysin* $C_{15}H_8(NO_2)_2O_4$. Piccard erhielt durch Destillation der Pappelknospen mit Wasser das ätherische *Pappelöl*, dessen Hauptmasse bei 260 bis 261° siedet und in seiner Zusammensetzung der Formel C_5H_8 entspricht. Ferner wurde in den Pappelknospen noch gefunden *Populin, Salicin* und *Tectochrysin*, welchem letzteren wahrscheinlich die Formel $C_{16}H_{12}O_4$ zukommt. Chrysin und Tectochrysin könnten ihrer empirischen Zusammensetzung nach als nächst höhere Homologe des Alizarins betrachtet werden.

E. Mylius (1) erhielt durch Einwirkung von Salpetersäure auf *Caryophyllin* (dem Er die Formel $C_{20}H_{32}O_2$ giebt, gegenüber der früher gangbaren $C_{10}H_{16}O$) eine Säure, welche Er *Caryophyllinsäure* nennt; die Resultate der Analysen lassen für dieselbe die Formeln $C_{20}H_{32}O_6$ und $C_{20}H_{30}O_6$ zu. Caryophyllinsäure ist schwer in Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und wässerigen Alkalien. Aus rauchender Salpetersäure läfst sich die Caryophyllinsäure umkrystallisiren. Von Salzen wurden dargestellt : caryophyllinsaures Natron $C_{20}H_{30}Na_2O_6$, caryophyllins. Silber $C_{20}H_{30}Ag_2O_6$, caryophyllins. Baryt $C_{20}H_{30}BaO_6$.

C. Mylius und E. Mylius (2) fanden in dem Extracte der Cascarillarinde einen weifsen, in Wasser unlöslichen Boden-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1058; Arch. Pharm. [3] **8**, 392. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1051; Arch. Pharm. [3] **8**, 314.

satz, der aus Alkohol umkrystallisirt nadelförmige, bitter schmeckende Krystalle vom Schmelzpunkte 205° lieferte, die mit dem von Duval entdeckten *Cascarillin* übereinstimmten. Die Analyse ergab die Formel $C_6H_9O_2$. Gegen Säuren und Basen ist das Cascarillin indifferent.

F. A. Flückiger (1) empfiehlt im Gegensatze zu den Pharmacopöen der Schweiz und des deutschen Reiches den ungeschälten *chinesischen Zimmt* für alle pharmaceutischen Verwendungen. Bei der Untersuchung von *Zimmtöl*sorten fand Er, dafs *frisches* Zimmtöl mit den Dämpfen von Salpetersäure zusammengebracht sehr bald zu einem Krystallbrei erstarrt, und dafs concentrirte Schwefelsäure in dem frischen Oele blaue und dann grüne Färbung in grofser Reinheit hervorruft. Altes Oel zeigt die Reaction mit Salpetersäure nicht mehr und die mit Schwefelsäure nicht mit jener Reinheit der Farbentöne, wie das frische Oel.

C. F. Schulze (2) erhielt durch Behandeln des ätherischen oder alkoholischen Cubebenextracts mit verdünnter Natronlauge eine Seife und Krystalle von *cubebensaurem Natron*. Die Seife gab bei der Zerlegung mit Säure ein unkrystallisirbares Harz, das cubebensaure Natron lieferte bei der Zersetzung die *Cubebensäure* als Harz, das aus keinem Lösungsmittel krystallinisch erhalten werden konnte. Schulze giebt der Cubebensäure die Formel : $H_2O, C_{28}H_{30}O_7$.

O. Ficinus (3) fand im *Mutterkorn* ungefähr 30 Proc. eines dickflüssigen Fettes, welches im frischen Zustande schwach nach Cacaobutter riecht und sehr leicht ranzig wird.

F. A. Hartsen (4) fand in *Agaricus fasciculatus* und *Lactarius deliciosus* zwei neue Substanzen, die Er *Mycosterin* und *Mycoraphin* nennt.

(1) N. Rep. Pharm. 22, 85. — (2) N. Jahrb. Pharm. 40, 78; Arch. Pharm. [3] 3, 388; N. Rep. Pharm. 22, 420; Russ. Zeitschr. Pharm. 1873, 545. — (3) Arch. Pharm. [3] 3, 219. — (4) Chem. Centr. 1873, 205; Compt. rend. 76, 385.

Sacc (1) fand bei der Untersuchung von *Agaricus foetens* :

Wasser	67·20
Mannit	0·60
Pectinsäure	0·09
Fibrin	4·66
Bassorin	1·55
Holzfaser	20·09
Fett, Säuren, Farb- und Riechstoffe	0·68
Asche	5·13
	100·00.

C. R. A. Wright (2) untersuchte das *Muscatnufsöl;* der gröfste Theil desselben ging beim Destilliren unter 200° über, ein kleiner Theil bei 290° und in der Retorte blieb ein weiches, braunes Harz. Die erste Fraction erwies sich der Hauptmenge nach als ein Gemenge eines *Terpens* mit *Cymol* und geringen Mengen einer mit dem Campher isomeren Verbindung, welche bei der Analyse zu der Formel $C_{10}H_{16}O$ führte. Das bei 290° Ueberdestillirte lieferte beim weiteren Fractioniren ein Destillat, welches in seiner Zusammensetzung der Formel $(C_{10}H_{18}O_2)_n$ entspricht. — Ferner untersuchte Wright das *Oel der Orangenschalen*; Er fand darin als Hauptmenge ein Terpen, von Gladstone *Hesperiden* genannt, welches mit dem Terpen des Muscatnufsöles nicht identisch, sondern nur isomer ist.

A. Kurbatow (3) untersuchte das aus der Wurzel von *Acorus calamus* erhaltene Oel. Der Siedepunkt stieg bei der Destillation von 140° bis 280°. Eine Fraction vom Siedepunkt 158° bis 159° zeigte die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, riecht terpentinartig, ist wasserklar, in Alkohol und Aether löslich, vom spec. Gew. 0·8793; mit trockener Salzsäure verbindet sich dieser Kohlenwasserstoff zu einer krystallinischen, bei ungefähr 65° schmelzenden Masse. Der bei 240° bis 270° übergehende Antheil des Calmusöles gab eine bei 250° bis 255° siedende

(1) Compt. rend. **76**, 505. — (2) Chem. Soc. J. [2] **11**, 549. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1210.

Portion, welche blau gefärbt war; durch Behandeln mit Natrium verschwindet die blaue Farbe und man erhält ein bei 255° bis 258° siedendes Product von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, das schwer in Alkohol, leicht in Aether löslich ist, mit trockener Salzsäure sich nicht verbindet.

E. Demarçay (1) untersuchte das *Oel der römischen Kamille* und fand, dafs dasselbe eine Mischung von verschiedenen zusammengesetzten Aethern sei, unter denen die der Valeriansäure und Angelicasäure und des Butylalkohols und Amylalkohols die Hauptmasse ausmachen. Einen aldehydartigen Körper, wie Gerhardt angiebt, fand Demarçay nicht.

Binz (2) hat das aus dem ätherischen Oele von *Eucalyptus globulus* erhaltene, bei 170° bis 175° überdestillirende *Eucalyptol* in seiner Wirkung auf den thierischen Organismus untersucht; es ist stark antizymotisch, setzt die Reflexerregbarkeit herab, und kann vom Menschen in Dosen von 5 g ohne Nachtheil genommen werden. Der Harn riecht nach dem Gebrauche deutlich nach Eucalyptol; durch Alkohol und Aether läfst sich aus solchem Harn ein aromatisch riechendes Harz ausziehen, welches Aehnlichkeit hat mit dem aus Eucalyptol durch Salpetersäure erhaltenen.

O. Sigel (3) hat das durch Destillation der Wurzel von *Arnica montana* mit Wasser erhaltene wässerige Destillat und das ätherische Oel untersucht; Er fand in dem Arnicawasser nur Isobuttersäure nebst geringen Quantitäten von Ameisensäure und Angelicasäure, in dem ätherischen Oele den zusammengesetzten Aether der Isobuttersäure und des Phlorols, ferner den Methyläther des Thymohydrochinons und den Methyläther eines Phlorols.

Gal (4) hat das ätherische Oel von *Unona odoratissima* untersucht, welches unter dem Namen *Ylang-Ylang* als Parfüm

(1) Pharm. J. Trans. [3] 4, 185; Compt. rend. 77, 360. — (2) N. Rep. Pharm. 22, 342. — (3) Ann. Chem. Pharm. 170, 345. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 4, 28; N. Jahrb. Pharm. 40, 167; Compt. rend. 76, 1482.

verwendet wird; sein spec. Gew. bei 0,15° ist 0·98, es siedet zwischen 160° und 300°, dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach links und ist in Aether vollständig, in Alkohol nur theilweise löslich; dem chemischen Verhalten nach dürfte es ein Gemenge von zusammengesetzten Aethern der Benzoësäure mit mehreren Alkoholen sein.

J. J. van Renesse (1) hat das ätherische Oel der Früchte der *Pastinaca sativa* untersucht und darin den aus der normalen Buttersäure und dem normalen Octylalkohol gebildeten zusammengesetzten Aether gefunden.

F. Beilstein und A. Kupffer (2) erhielten beim Rectificiren des käuflichen Wermuthöles: ein Terpen, unter 160° siedend, *Absinthol* $C_{10}H_{16}O$ vom Siedepunkt 195° und ein tiefblaues Oel, zwischen 270° bis 300° siedend, völlig übereinstimmend mit dem von Kachler (3) untersuchten blauen Kamillenöl.

E. J. Week (4) giebt folgende Erkennungsmittel der häufigen Verfälschung des Oeles von *Erigeron canadense* mit fettem Oele an. Von reinem Oele bleibt auf weifsem Filtrirpapier nach 3 Stunden nur ein blafsgelber Fleck, von verfälschtem dagegen ein fetter, dunkler. Mit dem gleichen Volumen, Kalilösung geschüttelt scheidet sich nach längerem Stehen das reine Oel roth gefärbt ab, bei unreinem Oel entstehen drei Schichten, deren mittlere das verseifte fette Oel enthält. Mit dem gleichen Volumen Salpetersäure auf einem Uhrglase gemengt giebt das reine Oel eine braune Masse, welche nach Heu riecht, aus welcher sich nach 12 Stunden am Rande ein braunes Harz abscheidet, in dessen Mitte sich wässerige Flüssigkeit mit einem weifsen Häutchen bedeckt befindet. Unreines Oel wird bei derselben Operation schwarz, giebt nicht den Heugeruch, das Häutchen auf der wässerigen Flüssigkeit ist braun. Unreines Oel mit Schwefelsäure ge-

(1) Ann. Chem. Pharm. **166**, 80. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1181; Ann. Chem. Pharm. **170**, 282. — (3) Jahresber. f. 1871, 808. — (4) Am. Pharm. Ass. Proc. 1872, 242.

mengt wird nach 12 Stunden vollständig starr, während das reine Oel nur am Gefäſsrande erstarrt.

E. B. Shuttleworth (1) berichtet, daſs seit einiger Zeit das amerikanische *Pfeffermünzöl* mit Weingeist und Ricinusöl verfälscht wird, eine von Ihm untersuchte Probe enthielt :

32·72	Proc.	Pfeffermünzöl
38·18	„	Ricinusöl
29·10	„	Weingeist.

Baillon (2) ist der Ansicht, daſs *Tolubalsam* und *Perubalsam* von demselben Baume *Toluifera balsamum* Linn. abstammen und daſs die Unterschiede beider Producte nur in der Verschiedenheit der Gewinnung zu suchen sind.

E. Schär (3) bestätigt die Angaben von Hadelich, daſs die Blaufärbung des *Guajakharzes* bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln der in dem Harze enthaltenen *Guajakonsäure* zukomme.

J. Moss (4) fand folgende Zusammensetzung des afrikanischen *Ammoniacum* :

Harz	67·760 Proc.
Gummi	9·014 „
Wasser und ätherisches Oel . . .	4·290 „
Bassorin und unlösliche Materie . .	18·850 „
	99·914.

Sowohl das afrikanische, als das persische Ammoniacum erwiesen sich als schwefelfrei.

D. Hanbury (5) liefert eine historische Skizze über die Kenntniſs des afrikanischen Ammoniacums.

Batka (6) giebt an, daſs nicht *Boswellia papyrifera* und *Bosw. serrata* den ächten *Weihrauch* liefern, sondern *Boswellia*

(1) Dingl. pol. J. **208**, 464; Vierteljahrsschr. pr Pharm. **22**, 295. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 385. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **22**, 68. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **22**, 454 u. 456; Pharm. J. Trans. [3] **3**, 742 u. 761. — (5) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **22**, 451; Pharm. J. Trans. [3] **3**, 741. — (6) N. Rep. Pharm. **22**, 175.

Carteri, *Bosw. Bhau-Dajana-Mohr Add.* und *Bosw. Freriana Yegaar.*

J. König und J. Kiesow (1) haben die von König (2) begonnene Untersuchung über das *Pflanzenwachs* fortgesetzt und in dem Wiesenheufette neben verseifbarem Fette etwas Cholesterin und einen bei 65 bis 66° schmelzenden Kohlenwasserstoff gefunden, welcher letztere seiner Elementarzusammensetzung nach *Ceroten* oder ein Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe, etwa $C_{30}H_{62}$ sein könnte.

Thierchemie.

F. Stohmann (3) gelangte durch Seine Studien über die *Thierernährung* zu folgenden Resultaten. Eine wesentliche Verschiedenheit in der Ausnutzung des Wiesenheues durch die verschiedenen Arten der Wiederkäuer findet nicht statt. Zugabe gröfserer Quantitäten leichtverdaulicher stickstofffreier Stoffe zum Heu bewirkt eine erheblich geringere Ausnutzung der Eiweifsstoffe und der Rohfaser. Ein Einflufs auf die Verdaulichkeit des Fettes scheint durch die Zugabe der Kohlehydrate nicht ausgeübt zu werden. Die Ausnutzung der Körper der Eiweifsgruppe ist abhängig von dem Mischungsverhältnifs der stickstoffhaltigen und stickstofffreien des Futters. Den letzten Satz fafst Stohmann in die Formel :

$$p' = \frac{p}{1 + \frac{1}{9} \cdot \frac{S}{p}}$$

worin p die verabreichte Menge an Proteïnstoffen, p' deren verdauter Antheil, S das Gewicht sämmtlicher stickstofffreier Bestandtheile des Futters bedeutet. Diese Formel ist nur innerhalb der Grenzen gültig, in denen sich die praktisch vor-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 500. — (2) Jahresber. f. 1870, 865. — (3) Biolog. Studien von F. Stohmann, Braunschweig 1873; im Ausz. Pharm. J. Trans. [3] 3, 995; Naturforscher 1873, 144.

kommenden Fütterungsgemische bewegen oder etwas über dieselben hinaus.

Ch. Blondeau (1) hat zwei Aufsätze veröffentlicht über *thierische* und *pflanzliche Ernährung* und über die Art der *Gewebsbildung*.

Wolff, W. Funke und Dittmann (2) stellten Versuche über die Ausnutzung einiger Futterstoffe durch Schweine an. Von trockenen Maikäfern wurden 43·7 Proc. an Eiweifsstoffen und 10·5 Proc. an Fett verdaut, das *Chitin* erwies sich als unverdaulich. Das Eiweifs des Körnerfutters scheint durch Beigabe von Stärkemehl bei Schweinen eine verhältnifsmäfsig weit geringere Verdauungsdepression zu erleiden, als das Rohproteïn im Rauhfutter bei Wiederkäuern. Bei Versuchen mit Erbsen, Bohnen und Cocosnufskuchen ergaben sich 95, 91 und 88 Proc. beziehungsweise als verdaut. Bei Fütterungsversuchen mit Maikäfern und Gerstenschrot, mit Gerstenschrot allein und mit Gemengen von Gerstenschrot und Stärkemehl ergab sich, dafs zur Fettbildung aufser den Eiweifskörpern auch die Kohlehydrate verwendet werden. — Wolff, W. Funke und Kreutzhage haben an Hammeln Versuche angestellt, über die Verdauungsdepression, welche Rauhfutter (Wickenheu und Wiesengrummet) durch beigemengte Zuckerrüben erleidet; die Depression war für das Grummet bedeutend gröfser, als für das Wickenheu und im Vergleiche mit früheren Versuchen geringer, als die durch Kartoffeln bewirkte.

Fleischer und K. Müller (3) haben unter Henneberg's Aufsicht im Respirationsapparate zu Weende Fütterungsversuche an Hammeln angestellt, welche ergaben, dafs *Weizenkleber* völlig verdaulich ist und dafs selbst gröfsere Mengen desselben ohne Einflufs auf die Ausnutzung des Rauhfutters sind; ferner dafs der zur Verdauung gelangende Theil der Holzfaser die Zusammensetzung der Cellulose besitzt.

(1) Monit. scientif. [3] 8, 195 u. 371. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1404. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1408.

H. Weiske (1) hat in Gemeinschaft mit E. Wildt Versuche über die *Assimilation von phosphorsaurem Calcium* angestellt; als Versuchsthiere dienten zwei 5 bis 6 Monate alte gesunde Ochsenkälber; das eine derselben assimilirte von dem dem Futter beigemengten phosphors. Calcium ungefähr 50 Proc., das andere nichts.

H. Weiske, E. Wildt und O. Pfeiffer (2) haben auf der Versuchsstation *Proskau* Kaninchen auf verschiedene Art gefüttert, den ganzen Harn gesammelt und auf *Hippursäure* untersucht. Bei Fütterung mit reinem Gras war nur wenig von einem gefärbten Bodensatze vorhanden, bei Grünkleefütterung wenig Hippursäure, bei Wiesengras und Wiesenheufütterung (Gras mit den Wiesenkräutern) dagegen gelangten bedeutende Mengen von Hippursäure zur Ausscheidung. Die bei Wiesenheufütterung regelmäſsig vorhandene bedeutende Hippursäureausscheidung rührt nicht von dem Gras, sondern von den beigemengten Kräutern her. Bei Fütterungen mit Leontodon taraxacum wurden nicht unbedeutende Mengen von Hippursäure ausgeschieden.

Hofmeister (3) hat Versuche über die *Ausscheidung der Hippursäure* bei verschiedenem Futter angestellt. Bei Kleefutter schied ein Schaf in 24 Stunden nur 5·3 g Hippursäure, bei Wiesenheufutter dagegen 30 g aus. Das Destillat und das wässerige Extract von Wiesenheu vermehrten die Hippursäureausscheidung nicht, wohl aber der bei der Extraction bleibende Rückstand. Der alkoholische Auszug von Wiesenheu vermehrte schwach die tägliche Hippursäuremenge, nicht so der durch Wasser und verdünnte Sodalösung erhaltene Auszug, sowie der Rückstand. Haferstroh mit Klee gemengt vermehrte die Hippursäure, Gerstenstroh dagegen nicht. Hofmeister meint, die Hippursäureausscheidung werde durch die Proteïnstoffe und die Faser des Futters bedingt.

(1) J. f. Landw. **21**, 140. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1410. — (3) Am. Chemist **4**, 209; Versuchs-Stationen Organ **14**, 458.

P. Bert (1) hat Versuche angestellt über den Einflufs, welchen Vermehrung und Verminderung des *Druckes der Luft auf Thiere* ausübt.

W. Müller (2) hat Versuche über das Athmen des grünen *Teichfrosches (Rana esculenta)* und des braunen *Grasfrosches (Rana temporaria)* angestellt, deren Ergebnisse folgende sind : Der braune Grasfrosch verbraucht mehr Sauerstoff, als der Teichfrosch von gleichem Gewichte; während des Hungerns verbrauchen beide Frösche weniger Sauerstoff, doch bleibt der Unterschied zwischen beiden, wie vorher; beim Athmen im Winter unter Wasser verzehren die Frösche bei hinreichendem Wasservorrath eben so viel Sauerstoff, als beim Athmen in der Luft unter sonst gleichen Verhältnissen. Ueber 8 Stunden in einem Eisklumpen eingefrorene Frösche waren nach dem Aufthauen lebend und athmeten normal. Eine Hausmaus *(Mus musculus)* brauchte etwa die 24fache Sauerstoffmenge gegenüber einem Frosche von gleichem Gewichte.

Quinquaud (3) fand bei Versuchen über die *Respiration der Fische* : Die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs ist proportional der Zeit; die in der Zeiteinheit eingeathmete Luft vermindert sich mit der Zunahme des Gewichtes des Thieres; verschiedene Fischarten verhalten sich annähernd gleich; Fische unter 500 g Gewicht zeigen eine sehr grofse Respirationsthätigkeit. Karpfen von 500 bis 1000 g Gewicht athmen 7 bis 9 mal weniger, als der Mensch, auf gleiche Zeit und gleiches Gewicht gerechnet, Schleihen von 500 g Gewicht athmen 9 mal weniger, als der Mensch; junge Thiere zeigen dagegen bedeutend gröfsere Respirationsthätigkeit. Die Hautrespiration der Fische ist sehr gering. Verwundung, Erschütterung, Schläge auf den Kopf setzen die Respirationsthätigkeit herab, ebenso die Entfernung der Schwimmblase, jedoch letztere nur für kurze Zeit. Sowohl in trockener, als in feuchter

(1) Chem. News **27**, 146. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 709. — (3) Bull. soc. chim. [2] **20**, 159.

Luft gingen Karpfen nach drei Stunden zu Grunde. Im luftleeren Raume zeigten Schleihen nach 12 Minuten keine Bewegung mehr. Kohlensäure, Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff tödten die Fische rasch.

E. Pflüger (1) gelangt zu dem Schlusse, dafs die Oxydationswirkung des Sauerstoffs nicht im Blute, sondern in den Geweben stattfinde.

R. Maly und J. Donath (2) fanden, dafs Wasser sich gegen gelatinöses und geglühtes *Kalkphosphat*, sowie gegen gepulverte Knochensubstanz als Lösungsmittel nahezu gleich verhält, dafs ferner kohlensäurehaltiges Wasser und Salmiaklösung mehr von der anorganischeu Knochensubstanz aufnehmen, als destillirtes Wasser, weniger dagegen Lösungen von Galle, Kochsalz, Leim, Zucker, doppeltkohlensaurem Natron, milchs. und phosphorsaurem Natron. Durch die Ergebnisse der Einwirkung des von den anorganischen Bestandtheilen befreiten Knochens auf phosphors. Kalk unter verschiedenen Bedingungen, sowie durch die Untersuchung der in Leimlösungen hervorgebrachten Kalkphosphatniederschläge gelangen Maly und Donath zu dem Schlusse, dafs die anorganische und die organische Substanz des *Knochens* nicht chemisch gebunden, sondern mechanisch mit einander gemengt sind.

F. Papillon (3) untersuchte die *Knochen* von Tauben, Hühnern und die sogenannten Krebsaugen von Krebsen, nachdem Er diese Thiere mit Magnesiasalzen unter Ausschlufs der Kalksalze gefüttert hatte; Er findet eine merkliche Zunahme der Magnesia gegenüber der normalen Zusammensetzung, doch ist die Aufnahme der Magnesia in die Knochensubstanz bedeutend geringer, als die der Strontianerde nach früheren Versuchen.

P. Petersen und F. Soxhlet (4) haben den *Knorpel* eines *Haifisches (Scymnus borealis)* untersucht; derselbe lieferte

(1) Am. Chemist **3**, 428; Pflüger's Archiv **6**, 48.— (2) J. pr. Chem. [2] **7**, 413; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **68**, 19; N. Rep. Pharm. **22**, 641. — (3) Monit. scientif. [3] **3**, 351; Compt. rend. **76**, 352. — (4) J. pr. Chem. [2] **7**, 179.

25·8 Proc. trockene Masse und diese enthielt 68·89 Proc. Asche. Der frische Knorpel besteht demnach aus 8·03 Proc. organischer Stoffe, 17·77 Proc. anorganischer Stoffe, 74·20 Proc. Wasser. Die organische Substanz des Knorpels enthält 15·4 Proc. Stickstoff; ob sie mit dem Chondrin des gewöhnlichen Knorpels identisch ist, wurde nicht untersucht. Die Asche enthält :

Chlornatrium	94·24	Proc.
Natron	0·79	„
Kali	1·64	„
Kalk	0·40	„
Magnesia	0·05	„
Eisenoxyd	0·27	„
Phosphorsäure	1·03	„
Schwefelsäure	1·88	„
	100·30.	

Der grofse Kochsalzgehalt des Knorpels ist um so interessanter, als das denselben umgebende frische Fleisch nur 1·16 Proc. Kochsalz enthält.

Cl. Bernard (1) fand, dafs das *Blut* normal Zucker enthält unabhängig von der Art der Nahrung; im Blute kranker Thiere findet sich kein Zucker. Die Bildung des Zuckers verlegt Cl. Bernard in die Leber.

F. W. Dock (2) hat Versuche über die *Glycogenbildung* in der Leber angestellt und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt : 1. Die Leber wird durch mehrtägiges Hungern glycogenfrei. 2. Zuckerzufuhr macht sie in wenigen Stunden wieder glycogenhaltig. 3. Die letzte Wirkung wird durch den Zuckerstich in der Mehrzahl der Fälle, sowie durch Curarevergiftung verhindert. 4. Nach mehrtägigem Hungern bewirkt der Zuckerstich keinen Zuckergehalt des Harns, auch Zuckerzufuhr stellt in diesem Falle die Wirkung des Zuckerstiches nur in unbedeutendem Grade wieder her. 5. Curarevergiftung bewirkt auch nach mehrtägigem Hungern, bei glycogenfreier Leber, Zuckergehalt des Harns.

(1) Arch. Pharm. [3] 8, 518. — (2) Am. Chemist 3, 427; Pflüger's Archiv 5, 571.

P. Schützenberger und Ch. Risler (1) haben mit Natriumhydrosulfit Bestimmungen des Sauerstoffs vorgenommen im frischen und im ausgepumpten, sowie mit Kohlenoxyd behandelten *Blute* des Rindes und Hundes. Diese Bestimmungen ergaben, dafs das Blut, resp. das Oxyhämoglobin nicht so wie freier Sauerstoff, sondern in ähnlicher Weise wie ammoniakalische Kupferlösung auf das Natriumhydrosulfit wirke, und dafs der Sauerstoff in dem Blute an den Farbstoff gebunden sei. Mit Natriumhydrosulfit behandeltes Blut zeigt den Streifen des reducirten Hämoglobins; schüttelt man anhaltend mit Luft, so findet man durch Titrirung dieselbe Sauerstoffmenge wieder, wie vor der Reduction.

Boussingault (2) bestimmte den Eisengehalt des Fibrins, der Blutkügelchen- und des Albumins, welche aus dem Blute einer halbfetten Kuh erhalten waren und fand für 100 Th. der trockenen Substanzen

	Asche	Metall. Eisen
Fibrin	2·151	0·0466
Kügelchen	1·325	0·3500
Albumin	8·715	0·0863.

100 Th. Blutfarbstoff nach der Methode von Lemaire und Tabourin dargestellt gaben :

Organische Materie	89·25
Eisenoxyd	9·04
Phosphorsäure	1·45
Kalk	0·32
	100·06.

H. Struve (3) fand, dafs mit Wasser verdünntes defibrinirtes *Blut* beim Schütteln mit Zink sich bald trübt und einen rothen Niederschlag abscheidet. Das Filtrat enthält Leim, Salze und Spuren von Wasserstoffhyperoxyd, dagegen kein Hämatin und kein Blutalbumin.

Zuntz (4) behandelte *Blut*, welches mit Kohlenoxyd gesättigt war, mit der Pflüger'schen Gaspumpe; beim Erwärmen

(1) Compt. rend. **76**, 440. — (2) Arch. Pharm. [3] **3**, 526. — (3) J. pr. Chem. [2] **7**, 346. — (4) Am. Chemist 1873, **4**, 212; Pflüger's Archiv **5**, 584.

auf 37° bis 42° beobachtete er lebhafte Gasentwicklung, die nach einer halben Stunde aufhörte; indeſs entwickelte sich auch Gas, als später in verschiedenen Intervallen gepumpt wurde; beim Erwärmen auf 60° wurde noch eine ansehnliche Gasmenge erhalten. Das ausgepumpte Blut gab das Spectrum des reducirten Hämoglobins, nach dem Stehen an der Luft gab das Blut das Oxyhämoglobinspectrum. Aus 31·65 cbcm Hundeblut wurden 5·605 cbcm, d. i. 17·7 Proc. Kohlenoxyd erhalten.

E. R. Lankester (1) hat die Gegenwart des *Hämoglobins* in einigen Thieren constatirt, bei denen sie bisher nicht ermittelt war. Er stellt auf Grund Seiner und Anderer Beobachtungen eine Uebersicht der Verbreitung des Hämoglobins im Thierreiche zusammen.

M. von Pettenkofer (2) bespricht die Rolle, welche die *Nahrungs- und Genuſsmittel* bei der Ernährung und Verdauung spielen und bezeichnet das *Fleischextract* nach den vielfachen Erfahrungen als ein vorzügliches Genuſsmittel.

A. Béchamp (3) fand sowohl in der frischen, als in der spontan oder durch die Wirkung des Labmagens coagulirten *Milch* der Herbivoren Alkohol und Essigsäure.

Vogel (4) hat Versuche über die Reaction der *Milch* auf Lackmus angestellt. Frisch gemolkene Kuhmilch zeigte auf empfindliche Lackmustinctur keine entschieden alkalische Reaction, es trat im Gegentheile schwach röthliche Färbung ein; blieb die Flüssigkeit in einem Uhrglase an der Luft stehen, so wurde sie allmählich blau, während sie im verschlossenen Gefäſse die röthliche Farbe behält. Durch Milch geröthete Lackmustinctur wird durch Schütteln, Hin- und Hergieſsen, sowie durch Aufkochen blau. Mit Lackmustinctur bestrichene Gypsplatten wurden durch Milch ebenfalls zuerst röthlich und erst allmählich blau. Vogel schreibt die schwach saure Reaction der in der Milch absorbirten Kohlensäure zu; wenn diese entfernt wird

(1) Lond. R. Soc. Proc. **21**, 70. — (2) Ann. Chem. Pharm. **167**, 271. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 864; Compt. rend. **76**, 836. — (4) J. pr. Chem. [2] **8**, 187; N. Rep. Pharm. **22**, 282.

durch Schütteln oder Kochen, so erscheint die veränderte Reaction auf Lackmus. Sehr empfindliches Curcumapapier zeigte weder an frischer noch an condensirter Milch alkalische Reaction. Mohr'sches Doppelreagenspapier zeigte vorwaltend blaue Reaction bei Milchsorten, die empfindliche Lackmustinctur entschieden rötheten; es hat also die Empfindlichkeit des Reagens auf das Eintreten der amphoteren Reaction entschieden Einfluſs. W. Bischoff untersuchte mit dem Mohr'schen Reagenspapier die frisch gemolkene Milch von 30 Kühen und beobachtete nur in zwei Fällen amphotere Reaction, sonst neutrale oder schwach saure Reaction.

Mathieu und Urbain (1) schreiben das *Gerinnen der Milch* und das *Erstarren der Muskeln* einem Oxydationsprocesse und einer damit verbundenen Säurebildung zu.

F. N. Macnamara (2) hat in Calcutta Analysen von der *Milch* der kleinen bengalischen Kühe ausgeführt, deren gewöhnliches Futter aus ungefähr 12 Pfd. Reisstroh, $2^1/_2$ Pfd. Oelkuchen, 1 Pfd. Reishülsen, dem Wasser, in welchem der Reis für die Familie gekocht wurde und 35 Pfd. Wasser besteht.

	Alter des Kalbes	Gew. der tägl. Milch	Abdampfrückst. der Milch	Caseïn	Zucker	Fett	Salze	
1.	1 Monat	$6^1/_2$ Pfd.	15·12	5·50	3·98	4·98	0·76	Proc.
2.	2 „	5 „	12·82	4·30	4·40	3·60	0·70	„
3.	$2^1/_2$ „	5 „	15·28	5·76	4·10	4·10	0·84	„
4.	5 „	4 „	11·90	4·30	4·37	2·52	0·78	„
5.	6 „	10 „	12·04	4·30	4·10	3·20	0·70	„
6.	7 „	5 „	11·65	5·40	3·86	1·90	0·82	„
7.	10 „	4 „	11·92	4·20	4·37	3·00	0·68	„
8.*)	2 „	—	15·90	7·76	3·40	4·10	0·90	„

*) Diese Kuh wurde nur jeden zweiten oder dritten Tag einmal gemolken.

F. Baumstark (3) fand im *Harne* eines mit Benzoësäure gefütterten Hundes, dann im icterischen und im normalen Menschenharne eine neue Verbindung von der Zusammensetzung $C_3H_8N_2O$. Dieselbe verbindet sich mit Säuren zu leicht lös-

(1) Monit. scientif. [3] **3**, 446. — (2) Chem. News **27**, 273. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 883.

lichen Salzen, wird durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt, liefert mit salpetriger Säure Fleischmilchsäure; beim Kochen mit Barytwasser entwickelt sich zuerst die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak, dann die zweite Hälfte wahrscheinlich als Aethylamin, unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt.

E. Roux (1) fand als Ergebnifs einer Untersuchung über die Einwirkung von *Thee* und *Kaffee* auf den menschlichen Organismus, dafs diese Genufsmittel anfangs die Menge des täglich ausgeschiedenen *Harnstoffs* vermehren, dafs diese aber successive normal wird. — Rabuteau (2) gelangt durch Versuche, die Er mit Thee und Kaffee an sich selbst anstellte, zu dem entgegengesetzten Resultate, dafs nämlich die Alkaloïde von *Thee* und *Kaffee* die *Harnstoffmenge* vermindern.

Rabuteau (3) hat durch Versuche an Sich selbst constatirt, dafs der *Harnstoff* in Mengen von 5 g genossen nicht diuretisch wirkt und innerhalb 24 Stunden durch den Harn vollständig ausgeschieden wird. Rabuteau fand Harnstoff auch im normalen *Speichel*.

H. Vandyke Carter (4) hat bei der Untersuchung einer gröfseren Anzahl von *Harnsteinen* gefunden, dafs der Kern derselben meistens aus harnsauren Salzen, häufig aus Krystallen von oxalsaurem Kalk, selten aus Harnsäurekrystallen besteht.

O. Jacobsen (5) hat die durch eine mehrere Wochen geöffnete Gallenfistel einem kräftigen Manne entnommene *Galle* untersucht. Sie stellte eine klare, grünlich braungelbe, neutrale Flüssigkeit dar, das spec. Gewicht schwankte zwischen 1·0105 und 1·0107, der Gehalt an festen Bestandtheilen zwischen 2·24 und 2·28 Proc. Nur in den ersten Tagen nach Oeffnung der Fistel waren Spuren von Eiweifsstoffen und Leucin vorhanden, Zucker und Harnstoff fehlten, von Gallenfarbstoffen wurden Bilirubin und

(1) Compt. rend. **77**, 365. — (2) Daselbst 489. — (3) Monit. scientif. [3] **3**, 448. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **21**, 80. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1026.

Biliverdin gefunden. Die Zusammensetzung der Gallenasche war :

	In Proc. der Asche	In Proc. der trockenen Galle
KCl	3·39	1·276
NaCl	65·16	24·508
CO_3Na_2	11·11	4·180
PO_4Na_3	15·90	5·984
$(PO_4)_2Ca_3$	4·44	1·672
	100·00	37·620.

Die Asche enthielt noch wenig Eisen, Kieselsäure, Magnesia und Spuren von Kupfer.

Der trockene Gallenrückstand enthält an organischen Stoffen:

Cholesterin	2·49	Proc.
Unverseifte Fette mit etwas ölsaurem Natron	0·44	"
Lecithin	0·21	"
Glycocholsaures Natron	44·80	"
Palmitins. und stearins. Natron	6·4	"
In Aether u. Alkohol unlösl. organische Substanzen	10·0	"

Taurocholsäure war in der untersuchten Galle nicht enthalten; bei Untersuchung der Gallen von an verschiedenen Krankheiten Gestorbenen zeigte sich, dafs Taurocholsäure in der Menschengalle wohl vorkommt und dafs ihr Verhältnifs zur Glycocholsäure innerhalb sehr weiter Grenzen schwankt.

F. Baumstark (1) theilt die Resultate einer Untersuchung über *Cholsäure* mit. Den *Cholsäureäthyläther* erhielt Er durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Cholsäure als eine harzige Masse, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist; krystallisirt konnte dieser Aether trotz mannigfacher Versuche nicht erhalten werden. Der Cholsäureäthyläther liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° das *Cholamid* $C_{24}H_{41}O_4N$ als harzige, im Wasser unlösliche, in Säuren ziemlich leicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz. Durch Erhitzen des Cholsäureäthyläthers mit Chloräthyl gelang es nicht, ein zweites Aethyl

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1185.

einzuführen, beim Erhitzen mit Chlorbenzoyl entstand der *Cholsäurebenzoyläthyläther* $C_{24}H_{38}(C_2H_5)(C_7H_5O)O_5$. Baumstark betrachtet die Cholsäure als einbasische zweiatomige Säure, es entspricht nach Ihm die *Choloïdinsäure* der Dilactylsäure und das Product der trockenen Destillation der Cholsäure dem Lactid. Bei der trockenen Destillation der Cholsäure erhielt Baumstark (1) wiederholt eine alle Reactionen des Phenols zeigende Substanz; im icterischen Harne bei wirklich krankhafter Gallenbildung fehlt dieser Körper, aber die Hippursäure erscheint bedeutend vermehrt; in solchem Harne erscheint auch eine Verbindung, welche wahrscheinlich das Diamid der Fleischmilchsäure ist. Bei mangelhafter Gallenbildung findet demnach mangelhafter Abbau der Eiweifskörper statt. Die cholsauren Salze mit Alkali destillirt liefern ein neutrales Oel, das keine constant siedenden Fractionen lieferte; alle Fractionen dieses Oeles zeigen sowie die Cholsäure und die Eiweifskörper die Pettenkofer'sche Gallenreaction. Es scheint demnach, dafs der diese Reaction bedingende Bestandtheil den Eiweifskörpern und der Cholsäure gemeinsam ist.

H. Tappeiner (2) erhielt den *Aethyläther der Cholsäure* krystallisirt und von den Eigenschaften, wie sie Hoppe-Seyler angiebt, indem Er die mit Salzsäure gesättigte alkoholische Lösung der Cholsäure 3 bis 4 Stunden stehen läfst, dann mit Wasser verdünnt und kohlensaures Natron zusetzt; an der Oberfläche scheidet sich eine nicht näher untersuchte harzige Masse aus, während der Aether sich krystallinisch abscheidet; durch Umkrystallisiren aus Alkohol ist er leicht zu reinigen. Bei der Oxydation der Cholsäure mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure erhielt Tappeiner neben Essigsäure zwei gut krystallisirende Säuren, von denen die eine Palmitinsäure oder Stearinsäure oder ein Gemenge der beiden ist, die andere in Wasser schwer löslich, aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, welche bei

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1877. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1285.

250° erhitzt unverändert bleiben, bei weiterem Erhitzen unter Zersetzung schmelzen.

J. Mauthner (1) fand im Destillate von fauler Galle Trimethylamin und zeigte, dafs diefs von dem durch die Fäulnifs zerlegten *Neurin* der Galle herrühre. Zusatz gröfserer Mengen von Neurin zur Galle verhindert die Fäulnifs. Das Neurin löst Fibrin auf und verhindert das Coaguliren des Albumins in der Hitze.

C. Symes (2) hat verschiedene käufliche *Pepsin*sorten untersucht und gefunden, dafs ihre verdauende Wirkung sehr variirt. Die besten Resultate ergab Ihm das nach dem Verfahren von Scheffer bereitete Pepsin. Da Wein die Wirkung des Pepsins beeinträchtigt, so empfiehlt Symes, statt des Pepsinweines ein Elixir anzuwenden, welches durch Auflösen des gereinigten feuchten Pepsins in Himbeeressig erhalten wird.

E. H. Hoskin (3) fand viele käufliche *Pepsin*präparate unwirksam, das nach Scheffer's (4) Methode bereitete dagegen sehr wirksam; die verdauende Wirkung des Pepsins wird auch nach Hoskin's Versuchen durch Gegenwart von Wein beeinträchtigt. Um ein Präparat auf Pepsin zu prüfen soll dasselbe mit wenig verdünnter Salzsäure und coagulirtem Eiweifs digerirt und hierauf Fehling'sche Flüssigkeit zugesetzt werden; ist Pepsin vorhanden gewesen, so tritt sehr bald Purpurfärbung auf.

H. Selldén (5) hat die von Scheffer (4) angegebene Methode zur Darstellung von *Pepsin* geprüft und gefunden, dafs die Ausbeute bedeutend erhöht wird, wenn man die Behandlung der Magenschleimhaut mit verdünnter Salzsäure bei 37° vornimmt. Das nach Scheffer bereitete Pepsin ist mit Syntonin und vielleicht auch mit anderen Eiweifskörpern verunreinigt. Durch Verreiben mit Milchzucker oder Lösen in Glycerin lassen sich haltbare Präparate erzielen.

(1) Ann. Chem. Pharm. **166**, 202. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 1. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 89. — (4) Jahresber. f. 1872, 840. — (5) N. Jahrb. Pharm. **40**, 151.

Fr. Hofmeister (1) hat nach einer gelegentlichen Mittheilung von H. Huppert nachgewiesen, dafs das bei der Verdauung von Eiweifssubstanzen wie Fibrin durch Pankreatin entstehende Product, das „*Pepton*“, ein Gemenge ist von Leucin, Tyrosin und wenigstens noch zwei anderen Substanzen, welche von den Eiweifskörpern eben so weit abstehen, wie die beiden genannten. Diesen einzelnen von einander trennbaren *Verdauungsproducten* kommen auch nur einzeln die Eiweifsreactionen zu. Das Tyrosin, und nur dieses, giebt die Millon'sche Reaction; eins der neuen Spaltungsproducte, und gleichfalls blofs dieses, zeigt die sogenannte Biuretreaction; beide neue Körper geben aber die Xanthoproteïnsäureprobe, und zwar jeder in verschiedener Weise.

E. Schulze (2) theilt im Anschlusse an Seine früheren Mittheilungen (3) über die Zusammensetzung des *Wollfettes* mit, dafs in demselben ein mit dem Cholesterin isomerer Körper vorkomme, den Er *Isocholesterin* nennt; derselbe schmilzt bei 137° bis 138°, krystallisirt aus Aether und Aceton in durchsichtigen Nadeln, aus Alkohol scheidet er sich gallertig ab. Neben dem schon früher dargestellten *Benzoësäureïsocholesterinäther* wurde auch der *Essigsäurecholesterinäther* dargestellt. Phosphorsuperchlorid erzeugt bei Einwirkung auf Isocholesterin das *Isocholesterinchlorid* $C_{26}H_{43}Cl$, welches eine gelbe harzartige Substanz ist. — Der in Weingeist lösliche Theil des Wollfettes enthält nach den bisherigen Untersuchungen freies Cholesterin und Isocholesterin und wahrscheinlich deren Verbindungen mit Essigsäure, der in Weingeist unlösliche Theil besteht aus Verbindungen des Cholesterins und Isocholesterins mit Säuren der Fettreihe und Oelsäure und vielleicht aus geringen Mengen freier Fettsäure.

E. Durrwell (4) erhielt durch Einwirkung von Schwefelsäure auf *Fibroïn* eine Verbindung beider Körper, welche weifs,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1279. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 251. — (3) Jahresber. f. 1872, 841. — (4) Bull. soc. chim. [2] **19**, 447.

hornartig, durchscheinend, in Wasser löslich ist. Die Zusammensetzung ist noch nicht ermittelt.

H. Pocklington (1) hat *Canthariden* mit Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff extrahirt und die erhaltenen Lösungen mit dem Spectroskope untersucht; Er erhielt dabei Absorptionsspectren, welche mit denen des Chlorophylls verschiedener Pflanzen übereinstimmen und glaubt daher, daſs die färbende Substanz der Canthariden von diesen aus ihrem Pflanzenfutter aufgenommen werde.

Hilger (2) untersuchte Eier von *Ringelnattern* und fand in der Dottermasse einen dem Myosin ähnlichen Eiweiſskörper, der sich dem Vitellin ähnlich verhält, Lecithin und dessen Zersetzungsproducte, ferner Cholesterin, Alkalialbuminat, Eieralbumin, Fett, Phosphate, Chloride und Sulfate der Alkalien. Die Schale enthält Calciumcarbonat, Calciumphosphate, Spuren von Kieselsäure und Eisen und Calciumsulfat, *keine* Magnesiumverbindungen. Auſserdem enthält sowohl Dottermasse als Schale einen sehr resistenten organischen stickstoffhaltigen, schwefel- und phosphorfreien Körper, der im getrockneten Zustande gelb, hornartig ist, in Wasser aufquillt, in Alkohol, Aether, Essigsäure, verdünnter Salzsäure unlöslich ist, von Kalilauge nicht verändert wird und folgende dem Elastin nahe Zusammensetzung zeigt: Kohlenstoff 54·68, Wasserstoff 7·24, Stickstoff 16·37, Sauerstoff 21·10 Proc.

Rabuteau und F. Papillon (3) untersuchten mehrere Flüssigkeiten von Fischen und Crustaceen. Sie fanden in der *Peritonealflüssigkeit* vom *Rochen*, *Zitterfisch* und *Haifisch* sehr wenig von einem eigenthümlichen Eiweiſskörper, bedeutende Mengen von Harnstoff und Methylamin. Der stark sauer reagirende *Magensaft* vom *Rochen* liefert beim Destilliren Salzsäure und enthält Brom als Brommetall. — Das *Blut* der *Seespinne* und der *Krabben* giebt keine Absorptionsstreifen, an der Luft

(1) Pharm. J. Trans. [3] **8**, 681 u. 949. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 165. — (3) Compt. rend. **77**, 135.

wird es blau, durch Kohlensäure verliert es diese blaue Farbe. Das Blut der Krabben sowie des *Rochens* enthält bedeutende Quantitäten von Harnstoff.

C. Meyer (1) hat *Hausenblasen*sorten auf ihren Gehalt an löslicher Substanz untersucht und gefunden, dafs die russische Hausenblase am meisten, die amerikanische am wenigsten Lösliches enthält. Durch Zusatz von Glycerin zu den Lösungen von Hausenblase werden diese vor Zersetzung geschützt.

E. Chevalier und J. E. Petriquin (2) haben das *Ohrenschmalz* des Menschen und verschiedener Thiere (Schwein, Kalb, Ochs, Kuh, Hammel, Hund, Pferd, Maulthier, Esel) untersucht und darin Wasser, ein aus Oleïn und Stearin bestehendes Fett, zwei verschiedene Kaliseifen und eine in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche Substanz gefunden.

M. J. Rofsbach (3) hat die Einwirkung von Alkaloïden auf die *Eiweifskörper* und auf das *Hämoglobin* studirt und gefunden, dafs die in den verschiedenen Körpergeweben und im Protoplasma enthaltenen Eiweifskörper durch Alkaloïde schon bei 30° bis 40° ihre Affinität zum Ozon verlieren, bei höherer, jedoch unter der Gerinnungstemperatur des gewöhnlichen Eiweifses liegender Temperatur als *Alkaloïdalbuminate* gefällt werden. Nach der Art der Eiweifskörper und der Alkaloïde unterliegt diese Veränderung mannigfaltigen Variationen. An das Hämoglobin binden die Alkaloïde das Ozon fester und lassen es nicht so leicht an andere Körper übertreten. Die Herabsetzung der Oxydationsfähigkeit des Protoplasmas durch Alkaloïde ist demnach durch die Veränderung der Eiweifskörper und die festere Bindung des Ozons an das Hämoglobin bedingt.

Rabuteau und L. Ducoudray (4) fanden, dafs *Chlorcalcium* sich in ähnlicher, fast gleicher Weise dem *thierischen Organismus* schädlich erweist, wie Chlorkalium; als sie einem

(1) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 471. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **22**, 263. — (3) N. Rep. Pharm. **22**, 512. — (4) Monit. scientif. [3] **3**, 450.

Hunde eine Lösung von 3 g Chlorcalcium injicirten, trat plötzlicher Tod ein.

Rabuteau (1) hat beobachtet, dafs die Salze des *Tetramethylammoniums* und des *Tetraamylammoniums* in ähnlicher Weise giftig wirken, wie das Curare.

A. Chauveau (2) gelangt durch Versuche an Widdern zu dem Resultate, dafs sich im lebenden Thiere nur dann ein *Fäulnifs*procefs vollziehe, wenn die denselben veranlassenden Organismen von aufsen zu dem abgestorbenen Theile des Körpers auf irgend eine Weise gelangen.

Champouillon (3) bestätigt die Beobachtungen von Rabuteau und Papillon (4) über die therapeutischen und fäulnifswidrigen Wirkungen des *Natriumsilicats*.

U. Gayon (5) gelangte durch entsprechende Untersuchungen zu dem Resultate, dafs sowohl ungeschüttelte, als heftig geschüttelte *Eier* bei einer Temperatur von etwa 25° häufig in *Fäulnifs* übergehen, während andere unversehrt bleiben. In den letzteren fand Er nie eine Spur von mikroskopischen Organismen, während der Inhalt fauler Eier sehr viel vibrionenartige Organismen und häufig Schimmelpilze enthält. Die Keime dieser Organismen dürften durch den Eileiter bei der Bildung des Eies in dasselbe gelangen.

A. Bois (6) beobachtete in faulen Eiern die Sporen von Kryptogamen; Er nimmt an, dafs dieselben von aufsen durch die Schale in das Innere gelangen.

F. Papillon (7) liefert eine Zusammenstellung der von Davaine und Anderen angestellten Untersuchungen über die Wirkung der *fäulnifs*erregenden Mittel im Organismus.

(1) Monit. scientif. [3] **3**, 451. — (2) Monit. scientif. [3] **3**, 511. — (3) Monit. scientif. [3] **3**, 450. — (4) Jahresber. f. 1872, 824. — (5) Compt. rend. **76**, 232 und **77**, 214. — (6) Daselbst **76**, 506. — (7) Monit. scientif. [3] **3**, 484 u. 859.

Gährung und Fermente

Alb. Fitz (1) hat die *alkoholische Gährung durch Mucor Mucedo* untersucht. Als gährungsfähige Flüssigkeiten dienten theils durch Erhitzen conservirter Traubenmost, theils künstliche Nährflüssigkeiten, zusammengesetzt aus Wasser, Rohrzucker, Mineralsubstanzen und Pepsin oder Ammoniaksalzen. Sämmtliche Flüssigkeiten werden unter Baumwollverschlufs einige Minuten lang zum Kochen erhitzt und nach dem Erkalten ein oder mehrere Mucorsporangien ausgesät. Mucor Mucedo wurde zu diesem Zwecke auf Pferdemist in einem feuchtigkeitsgesättigten Raum cultivirt und Sorgfalt darauf verwendet, dafs keine Saccharomyceszellen in die Gährflüssigkeiten geriethen. Nach vollendeter Gährung wurde die Hefe jedesmal mikroskopisch auf ihre Reinheit geprüft. Bei Anwesenheit von Sauerstoff entwickelt sich die Mucorspore zu Mycelium und *verbrennt* den Zucker, bei Abwesenheit von Sauerstoff dagegen entwickelt sich die Spore zu sprossender Mucorhefe und *spaltet* den Zucker in die Gährungsproducte. Die Mucorgährungen bedürfen einer höheren Temperatur, 25 bis 28°, als die Gährungen mit Saccharomyces und verlaufen unter 15° äufserst langsam. Mucorhefe invertirt ebenso wie Saccaromyceshefe den Rohrzucker, welcher kurze Zeit nach dem Versetzen mit Mucorhefe die Fehling'sche Lösung reducirt. Das bei der Mucorgährung entweichende Gas wird von Kalilauge vollständig absorbirt, besteht also aus reiner Kohlensäure. Auffallend ist das Verhältnifs des Alkohols zur Kohlensäure bei der Mucorgährung, das übrigens ziemlich schwankt, je nach dem mehr oder weniger vollständigen Abschlufs der Luft. Es wurde im Mittel aus 9 Bestimmungen gefunden wie 100 : 123·1, während für die Bierhefe Pasteur 100 : 96·3 angiebt. Das Destillat der Mucorgährung giebt beim Erwärmen mit Silberlösung und wenig Ammoniak einen Silberspiegel, enthält also kleine Mengen Aldehyd. Die Bildung oder Abwesenheit von Glycerin konnte nicht nachgewiesen werden.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 48 bis 58.

Dextrin, Inulin und Milchzucker werden von Mucor Mucedo nicht in alkoholische Gährung versetzt. — Fitz hängt noch einige kurze Bemerkungen an über die Quellen der bei der alkoholischen Gährung frei werdenden Wärme.

H. P. Brown (1) fand, dafs unter vermindertem Druck die *alkoholische Gährung* verzögert wird, dafs in gleichen Zeiträumen weniger Zucker zersetzt wird und dafs das Verhältnifs von Kohlensäure zu Alkohol ein viel gröfseres ist.

Peschechonow (2) hat die *Gährungswidrigkeit des Thymols,* welches an Stelle der unerträglich riechenden Carbolsäure schon von Paquet (3) in den Pariser Krankenhäusern mit günstigem Erfolg angewendet worden war, im Vergleich mit derjenigen der Carbolsäure geprüft. Durch das Thymol wurde sowohl die Wirkung des Speichels auf das Stärkmehl als auch noch viel energischer diejenige des Pepsins auf Eiweifs verlangsamt. Der Einflufs auf beide verdauenden Flüssigkeiten steigert sich mit der zugesetzten Menge und übertrifft um ein Geringes denjenigen der Carbolsäure.

S. Darby (4) hat, im Widerspruch zu den Beobachtungen von Dumas (5) und in Uebereinstimmung mit denjenigen von Petit (6) über die *Gährungswidrigkeit des Borax* gefunden, dafs letzterer nur wenig die Bildung des charakteristischen ätherischen Oels in einem Gemisch sowohl von schwarzem Senfsamen als auch von Bittermandeln mit Wasser verzögert.

Jeverson und Boldt (7) *conserviren* die *Hefe* durch sorgfältiges Auswaschen, Abpressen und Ausschleudern des Wassers, völliges Trocknen im Vacuum in Gegenwart wasseranziehender Stoffe und zuletzt durch einen Gasstrom, und hermetisches Einschliefsen des trockenen Pulvers in Gläser oder Büchsen. Sie bleibt dadurch mehrere Monate lang haltbar und

(1) Chem. Soc. J. [2] **11**, 973; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 829. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **12**, 609. — (3) Bull. general de thérapeut. 1868. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **2**, 742. — (5) Jahresber. f. 1872, 856. — (6) Jahresber. f. 1872, 866; siehe auch Béchamp, daselbst 862. — (7) Dingl. pol. J. **208**, 467.

versendbar und wird zum Gebrauch mit Wasser von 20 bis 30° zu einem dünnen Brei angerührt, der gleiche Wirkung wie die frische Hefe hat.

A. Béchamp (1) findet die Ursache der *Gewinnung der Milch* in der eigenthümlichen physiologischen Thätigkeit von *Mikrozymen*, welche die Milch normal enthält und die zugleich Alkohol-, Essigsäure- und Milchsäuregährung dieser Flüssigkeit veranlassen, mögen sie sich zu Bacterien entwickelt haben oder nicht. Die eben gemolkene Kuhmilch enthält wirklich Alkohol und Essigsäure, welche sich in der geronnenen Milch vermehren.

Nach Beobachtungen von A. Béchamp und A. Estor (2) verwandeln sich auch in dem Verdauungskanale eines Hundes die *Bacterien* in *Mikrozymen* und die Mikrozymen in Bacterien.

Nach A. Béchamp (3) erscheint der gallertartige Niederschlag (glairine) aus den Schwefelquellen von Molitg in den Pyrenäen als eine feinkörnige Masse, welche gebildet wird durch eine Anhäufung von *Mikrozymen*, die in einer durchsichtigen Substanz eingeschlossen sind. Angestellte Gährungsversuche bestätigten diese Anschauung. Wie alle Mikrocymen erzeugen diejenigen der glairine von Molitg Alkohol und Essigsäure und sind fähig sich zu Bacterien zu entwickeln.

Nach Beobachtungen von J. C. Blafs (4) bildet sich *Schimmel* auf wässerigen Lösungen von Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure und anderen organischen Säuren, ohne dafs eine Zersetzung mit irgend einer Gasentwicklung wahrgenommen wird und dennoch verschwindet wenigstens die Oxalsäure vollständig. Uebrigens war in einer gekochten Lösung der letzteren nach 4 Monaten keine Schimmelbildung wahrzunehmen und doch darin eben so wenig Oxalsäure nachzuweisen wie in einer kalt gebliebenen Lösung.

(1) Compt. rend. **76**, 654, 836; Dingl. pol. J. **209**, 373. — (2) Compt. rend. **76**, 1143. — (3) Compt. rend. **76**, 1484. — (4) Arch. Pharm. [3] **2**, 306.



Analytische Chemie.

Allgemeines.

R. Fresenius (1) wendet sich in einem Aufsatz „Dogma und Beweis“ gegen die dogmatische Behandlung der modernen Chemie und die im Jahresbericht f. 1871, 862 gemachte Randbemerkung „Einseitige reactionäre Anschauung der Chemie.“ (Siehe auch diesen Bericht S. 50.)

C. Bolton (2) theilt das Zettnow'sche (3) Schema der *qualitativen Analyse* ohne den Gebrauch von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium mit.

G. Dürr (4) bereitet sich eine *Normalsäure* in der Weise, daſs er käufliche, mit ihrem 10fachen Volum Wasser verdünnte und durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Destillation gereinigte Salzsäure ungefähr auf ein spec. Gewicht von 1·02 verdünnt. 100 cbcm dieser Säure werden nun mit einem genau abgewogenen Stück isländischen Kalkspaths von 8 bis 10 g in einen Kolben gebracht, der mit einer mit Glasstücken gefüllten Chlorcalciumröhre verschlossen ist und einige Tropfen Lackmuslösung hinzugesetzt. Man hält die Lösung schwach im Kochen, bis der

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 430. — (2) Am. Chemist 1873, 3, 452. — (3) Jahresber. f. 1867, 823. — (4) Chem. News 28, 156.

Lackmus blau zu werden beginnt, nimmt dann das ungelöste Stück Kalkspath heraus, wascht und trocknet es und bestimmt sein Gewicht durch Zurückwiegen. Der Gewichtsverlust giebt die Stärke der Säure an, welche nun auf einen bestimmten Titer eingestellt werden kann.

W. N. Hartley (1) benutzt zur *Titerstellung von Säuren* metallisches Natrium, welches zwischen zwei übereinander gestülpten Proberöhren sehr genau gewogen werden kann, und in 50 bis 100 Theilen reinem Alkohol unter beständiger Abkühlung zuletzt unter Zusatz einiger Tropfen Wasser gelöst wird. Beim Gebrauch wird diese Lösung mit der nöthigen Menge Wasser verdünnt.

R. Fresenius (2) bestätigt, daſs die Gewichtszunahme des Natriums sehr unbedeutend ist und daſs man auf diese Weise sehr genaue Resultate erhält.

L. d'Henry (3) empfiehlt bei *alkalimetrischen Bestimmungen* mit Lackmustinctur, deren Ausführung des Nachts bei gewöhnlicher Lampen- oder Gasbeleuchtung fast unmöglich ist, das einfarbige Licht der Natriumflamme, welche man einfach durch Hineinhalten eines mit angefeuchtetem Kochsalz beschickten Platindrahts in die nichtleuchtende Flamme eines Bunsen'schen Brenners erhält, zu benutzen. Bei diesem intensiv gelb gefärbten Lichte erscheint die rothe Lackmustinctur farblos, die blaue dagegen schwarz und undurchsichtig wie Tinte und der Umschlag der Farbe ist noch schärfer als bei Tag zu erkennen. Auch zur alkalimetrischen Titrirung stark gefärbter Flüssigkeiten soll die Anwendung des einfarbigen Lichtes von wesentlichem Vortheil sein.

F. Mohr (4) schlägt vor, um der *Lackmustinctur* gröſsere Empfindlichkeit zu geben, dieselbe mit conc. Schwefelsäure zu versetzen, bis sie entschieden sauer und roth ist, und bis zum Kochen zu erwärmen, um alle Kohlensäure auszutreiben und dann

(1) Chem. Soc. J. [2] **11**, 128. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 89. — (3) Compt. rend. **76**, 222; Ann. Chem. Pharm. **169**, 272; Dingl. pol. J. **207**, 405. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 372.

rückwärts mit Barytwasser zu versetzen, bis eben eine blaue oder violette Farbe eintritt.

E. Reichardt (1) giebt an, daſs man sich leicht reine *Oxalsäure* zur Titerstellung verschaffen könne, wenn man die heiſs gesättigte Lösung kalt rührt und das feinkörnige Krystallpulver zwischen Filtrirpapier trocknet.

R. Fittig (2) empfiehlt das *Mesitylenchinon als Indicator* bei der Maſsanalyse. Dasselbe ist ursprünglich gelb gefärbt, nimmt aber durch Alkalien eine tief violettrothe Farbe an und ist diese Reaction weit empfindlicher, als die mit Lackmus oder Curcuma.

Zu demselben Zwecke wendet E. Schaal (3) eine neutrale *Alizarinlösung* an. Die Alizarinlösung bereitet Er dadurch, daſs Er überschüssiges Alizarin mit einem Tropfen Carbolsäure in Kalilauge kochend löst und vom Alizarin kalt abfiltrirt. Die Reaction ist schärfer, wenn man zuerst mit Säure übersättigt und dann mit Lauge rückwärts titrirt. Sobald die gelbe Farbe in rosa übergeht ist die Säure abgestumpft, wozu $^1/_{300000}$ Alkali genügt. Die Neutralisation einer alkalischen Lösung fällt nicht so scharf in die Augen; besonders stören Spuren von Kalk, Thonerde u. s. w. In *Brunnenwasser* läſst sich mittelst einer Lösung von Alizarin in destillirtem Wasser der Alkaligehalt direct bestimmen, ohne daſs man nöthig hat, es vorher abzudampfen. Papierstreifen, die mit einer alkoholischen Alizarinlösung einerseits und der oben beschriebenen neutralen Alizarinlösung andererseits getränkt sind, können als Ersatz für rothes und blaues Lackmuspapier dienen.

F. Mohr (4) giebt Anweisung zur Herstellung empfindlicher *Reagenspapiere*. Für Säuren und Alkalien benutzt er blaues und rothes Lackmuspapier und Curcumapapier. Die ersteren werden erhalten, daſs man die Lackmuswürfel mit Alkohol erschöpft, dann mit Wasser auszieht und mit dieser Lösung Schreibpapierstreifen bestreicht. Nach dem Trocknen werden

(1) Arch. Pharm. [3] **3**, 235. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 435. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1180; Dingl. pol. J. **210**, 190; Zeitschr. anal. Chem. 1873, 435. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 368.

dieselben mit Wasser abgewaschen, um das freie Alkali zu entfernen. Das rothe Lackmuspapier wird durch Eintauchen des blauen in verdünnte Schwefelsäure und Abwaschen nach dem Trocknen mit destillirtem Wasser; das Curcumapapier durch Imprägniren von Filtrirpapier mit einem alkoholischen Auszug der Curcumawurzel, die vorher mit Wasser erschöpft wurde, hergestellt. Für Eisenoxyd bedient Er sich mit Rhodankaliumlösung getränkter Papierstreifen; für reducirende Körper ein Stärke haltendes und mit einer Lösung von jodsaurem Kalium in Oxalsäre imprägnirtes Papier; für oxydirende Körper Stärke haltendes und mit Jodkalium getränktes Schreibpapier, für Ammoniak mit Quecksilberoxydullösung getränktes Filtrirpapier; für Schwefelwasserstoff mit Bleiweiſs oder Wismuthweiſs bestrichenes Schreibpapier; für Metalle, die durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt werden, ein mit Schwefelzink überstrichenes Schreibpapier, welches auf Zusatz von Säure Schwefelwasserstoff entwickelt.

W. Skey (1) hat das Verhalten einiger *schwerlöslichen Salze* gegen *Lackmuspapier* geprüft und gefunden, daſs die Carbonate des Magnesiums, Calciums, Baryums, Strontiums, Bleis und Silbers, borsaure Magnesia, 3 basisch-phosphors. Kalk und Magnesia, Apatit, phosphors. Silber, Magnesiumsilicate, Asbest, Feldspath alkalisch, Aluminium, Eisen- und Zinkphosphate sowie arsenigs. Zink sauer, Quarz, Thon und Thonschiefer neutral reagiren. Das höchst empfindliche Lackmuspapier bereitet Er sich durch mehrfaches Waschen desselben mit ammoniakfreiem Wasser, bis es eine schwach violette Farbe angenommen hat.

J. P. Cooke jun. (2) wendet für die Analyse unter Druck gesättigtes *Schwefelwasserstoffwasser* an, das er in einem besonderen Apparat bereitet, und in syphonsähnlichen Gefäſsen aufbewahrt.

O. Maschke (3) benutzt die durch Reduction einer salzs.

(1) Chem. News **27**, 221. — (2) Chem. News **28**, 64. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 384.

Molybdänsäurelösung mit Zucker entstehende blaue Flüssigkeit als Reagens auf oxydirende Substanzen, wie Chlor, salpetrige Säure, Wasserstoffhyperoxyd, Uebermangansäure, da sie von diesen, wie auch von caustischen Alkalien, außerordentlich leicht entfärbt wird.

Ch. Huson (1) wendet zum *Nachweis der Metalle* mittelst der Bunsen'schen Flamme *Weinstein* an, den Er am Platindraht zuerst durch Glühen in Kohle und kohlens. Kali überführt und dann mit der zu untersuchenden Salzlösung befeuchtet. Nachdem vorsichtig alle Feuchtigkeit ausgetrieben ist, wird in der oberen Reductionsflamme erhitzt, worauf sehr schnell die Reduction erfolgt. Sind die Metalle flüchtig, wie Arsen, Antimon, Cadmium, so scheiden sich dieselben an einer darüber gehaltenen und mit Wasser gefüllten Porcellanschale als Spiegel ab. Auch Schwefel und dessen Verbindungen lassen sich auf diese Weise durch die eintretende Heparreaction erkennen.

W. A. Ross (2) hat eine ausführliche Abhandlung über *Löthrohranalyse* (pyrology) veröffentlicht, worin Er zunächst die beste Erzeugung der verschiedenen Flammenkegel, Reductionsflamme (hydrocarbonous pyrocone), Oxydationsflammen (oxyhydrogene und peroxidising pyrocone) und das Verhalten verschiedener Substanzen dazu bespricht. — Phosphorsäure, Borsäure werden am Platindraht in die Reductionsflamme gehalten, mit einer metallähnlichen sehr harten Schichte überzogen, welche keinen Geschmack mehr besitzt, an feuchter Luft aber veränderlich ist. Schwefel in seiner zähen oder harzigen Modification erhält durch eine solche Behandlung gleichfalls ein metallähnliches Aussehen, besitzt keine Neigung mehr zu verbrennen, und zeigt noch das auffallende Verhalten, mit Phosphorsäure zusammengeschmolzen eine blaue, in der Hitze grüne Perle zu geben. Reactionen, welche Kupfer in der Oxydationsflamme zeigt, Kieselsäure oder Thonerde oder beide zusammen werden durch die ganze Masse hindurch geschwärzt. Die alkalischen Erden

(1) Chem. News **27**, 250. — (2) Chem. News **27**, 67, 78 u. 87.

werden nicht verändert und bleiben weifs. Dieses Verhalten derselben giebt ein ausgezeichnetes Mittel ab, um Chloride und Fluoride zu erkennen. Chlorcalcium in die Reductionsflamme gehalten, giebt auf der gegen den Gasstrom gerichteten Seite der Perle einen kleinen runden schwarzen Fleck, Fluoride einen unregelmäfsigen, grün schillernden Fleck. Besonders auffallend ist das Verhalten des doppelt-kohlens. Natrons; nach kurzer Zeit beginnt ein heftiges Aufwallen in der geschmolzenen Perle, Gasblasen entweichen und kleine Theile der geschmolzenen Masse werden weggeschleudert, welche unter der Loupe betrachtet als kleine schwarze hohle Kugeln wie mikroskopische Bomben erscheinen. — Werden die Erden in der angegebenen Weise am Platindraht erhitzt, Thonerde und Kieselsäure noch wenige Secunden in die Oxydationsflamme gehalten, um die abgeschiedene Kohle zu verbrennen und dann mit Kobaltsolution befeuchtet, so wird Kalk und Strontian dieselbe unmittelbar in blau, oder bei Gegenwart von Eisenoxyd in grün verwandeln, während Kieselsäure, Thonerde, Baryt und Magnesia rosenroth gefärbt bleiben; ein Beweis, dafs die beiden ersteren Erden leichter caustisch erhalten werden können, als diefs bei den letzteren der Fall ist. Wird die bei Gegenwart von Kalk und Strontian blau gefärbte Perle der Luft ausgesetzt, so wird, wenn Kalk zugegen, die Färbung langsam in grün, wenn Strontian vorhanden ist aber in braun übergehen. Die durch die anderen Erden verursachte blafsrothe Färbung wird beim Erhitzen in der Oxydationsflamme bei Gegenwart von Thonerde in ein tiefes Blau, bei Kieselsäure in ein entschiedenes Purpurroth, bei Baryt in ein Grauschwarz sich verwandeln, bei Magnesia blafsroth bleiben. — Als Flufsmittel zur Bildung von Perlen wendet Er nicht wie gewöhnlich Borax und Phosphorsalz, sondern Borsäure und Phosphorsäure an, welche ein viel energischeres Lösungsmittel für die verschiedenen Metalloxyde sein sollen. Wird die Phosphorsäureperle mit einer nicht zu unbedeutenden Menge von Kobaltoxyd versetzt, so bildet sich eine in der Hitze blau gefärbte Perle, welche aber beim Erkalten eine rothviolette Farbe, „Magentaroth" annimmt; erst wenn so viel Alkali hinzugesetzt

wird, um metaphosphors. Alkali zu bilden, bleibt die Perle auch in der Kälte blau. Da es nun möglich ist, durch entsprechende Quantitäten von Kobaltoxyd die Perle vom schwachen Blafsroth bis zum tiefen Roth violett zu färben, und da diese verschiedenen Abstufungen von Roth durch eine correspondirende Menge Alkali gebläut werden, so glaubt Ross, dafs hierdurch eine quantitative Bestimmung von Alkalien auf der einen und Kobaltoxyd auf der anderen Seite möglich sei. Kleine Mengen Blattgold werden von der Phosphorsäureperle zu einem stark lichtbrechenden Glase aufgelöst, das etwa $^1/_2$ Zoll von der äufsersten Spitze der Oxydationsflamme weggehalten eine bläulichrothe Farbe annimmt, und in der Reductionsflamme sich mit einem metallischen, weifsen, einen Stich ins Gelbe zeigenden Häutchen bedeckt. Silber giebt einen reichlichen gelben, wie Crême aussehenden Niederschlag, der zuerst von einer schönen aber sehr vergänglichen rosenrothen Färbung begleitet ist. Quecksilber und flüchtige Oxyde werden in der Reductionsflamme von der Phosphorsäureperle weder verflüchtigt noch gelöst, in der Oxydationsflamme aber zu einem prächtigen gelben, Topas ähnlichen Glas aufgelöst. Stickstoff in der Form von Ammoniak oder starker Salpetersäure der Phosphorsäure zugeführt und in der Reductionsflamme erhitzt, giebt zunächst zahlreiche schwarze Flecken, welche nicht so leicht wegzubrennen sind, und die sich nach einiger Zeit mit dem metallisch aussehenden Häutchen der Phosphorsäureperle zu verbinden scheinen und nicht mehr leicht verflüchtigt werden können. Die so mit Stickstoff imprägnirte Perle ist in der Hitze klar, in der Kälte gelb und getrübt. — Kupferoxyd giebt eine blaue Perle und zwar findet Ross, dafs davon 5 Proc. der Phosphorsäureperle nöthig sind, um das eigenthümliche Blau des Kupfers hervorzubringen. — Thonerde und Kieselsäure lösen sich gleichfalls in der Phosphorsäureperle klar auf, von ersterer können 20 Proc., von letzterer aber nur 6 Proc. der Perle aufgelöst werden, der Ueberschufs bleibt, wenn Thonerde als weifse rundliche wie Fettstücke aussehende Fragmente, wenn Kieselsäure als eine halb durchscheinende, wie schmelzender Schnee aussehende Masse in der geschmolzenen

Perle ungelöst. — Die Borsäure, welche schon Plattner als zur Scheidung des Bleis vom Kupfer und Berzelius zum Nachweis von Phosphorsäure anwandten, wird von Ihm in ausgedehnterer Weise als ein Trennungsmittel angewandt, z. B. zur Unterscheidung von Cer, Didym und Lanthan. Wird Cerit in der Borsäureperle und in der Oxydationsflamme erhitzt, so lassen sich drei von einander verschiedene Erscheinungen wahrnehmen. 1) Es bilden sich rothbraune, harzig aussehende Flecke nahe aber nicht auf der Oberfläche der Perle, welche durch die Gegenwart von Cer und Didym verursacht werden; 2) andere runde aber gröfsere und aufgeblasenere und näher dem Mittelpunkte der Perle vorkommende Flecken von einer blafsröthlichen Farbe, welche der Gegenwart von Lanthanoxyd ihre Entstehung verdanken; 3) eine schwach milchige Trübung durch die ganze Perle, welche auf die Gegenwart von Kalk zurückzuführen ist. Von den alkalischen Erden giebt Kalk mit Borsäure eine durch die ganze Masse hindurchgehende Trübung, in gröfserer Menge hinzugefügt bilden sich in der trüben Masse Tropfen, welche vollkommen klar sind, und die sich, wenn noch mehr hinzugegeben wird, zu einem einzigen klaren Tropfen vereinigen, der bei weiterem Zusatz von Kalk den trüben Theil der Perle vollends absorbirt, so dafs die ganze Perle klar und farblos wird. Strontian bildet grofse schöne vollkommen durchsichtige Kügelchen, welche wegen ihrer spec. Schwere leicht am Boden der Perle angesammelt werden können. Baryt bildet wie Fischaugen aussehende Kügelchen, die anfangs klar sind, bald aber opak werden. Auf Magnesia wirkt Borsäure zuerst nicht ein, nach kurzer Behandlung in der Oxydationsflamme löst sie sich zu opaken weifsen Kugeln auf. Thonerde und Kieselsäure bleiben als amorphe Fragmente zurück, die sich nicht zu Kugeln vereinigen lassen. Die Alkalien scheinen die einzigen Substanzen zu sein, welche sich in jedem Verhältnifs vollständig in der Borsäure lösen. Zur Unterscheidung von Kali und Natron wird die geschmolzene Perle mit dem Löthrohr aufgeblasen und nach dem Erkalten angehaucht; ist Kali zugegen so überzieht sich die Blase mit einem lichtblauen Häutchen, während wenn nur Natron

zugegen ist dieselbe vollkommen klar bleibt. Er bespricht ferner noch das Verhalten anderer Metalloxyde zu der Borsäure, welche jedoch weniger Charakteristisches bieten, beschreibt einige Apparate, welche zum Messen von „Perlen“, zum Rösten und zur Sublimation mittelst des Löthrohrs dienen, und macht schliefslich darauf aufmerksam, dafs in manchen Fällen nicht zu kleine Stücke von Aluminiumblech als Ersatz von Platinblech verwendet werden können, indem das erstere der gröfsten durch das Löthrohr hervorgebrachten Hitze widersteht und noch den Vortheil besitzt, dafs Gold, Silber, Blei u. s. w. ohne Nachtheil darauf geschmolzen werden können.

Fouqué (1) berichtet über die *Analyse von Gesteinsarten*. Er erreicht eine Trennung der die Gesteine zusammensetzenden Mineralien theils auf mechanischem Wege, indem Er aus dem gröblich gestofsenen Pulver mittelst eines starken Electromagneten alle eisenhaltigen Bestandtheile auszieht, theils auf chemischem Wege, indem Er einen anderen Theil des Pulvers mit starker wässeriger Fluorwasserstoffsäure behandelt, welche vorzugsweise auf die glasigen und feldspathigen Theile des Gesteins lösend einwirkt, während die Oxyde des Eisens und Krystalle von Pyrocen, Peridot und Sphen mit scharfen Kanten zurückbleiben, welche dann durch einen schwachen Magnet und durch Aussuchen unter der Loupe weiter getrennt werden können.

Verryken (2) berichtet über ein neues Verfahren zur *Zerstörung organischer Stoffe* bei der *gerichtlichen Analyse*, welches vor den gebräuchlichen Zerstörungsmethoden verschiedene Vorzüge besitzen soll. Man bringt in eine Verbrennungsröhre von schwer schmelzbarem Glas 5 bis 10 g der auf Metallgifte zu untersuchenden Substanz und erhitzt dieselbe, nachdem man die Stelle, wo die verdächtige Materie liegt, durch Schirme geschützt hat, zum Rothglühen. Man entfernt nun die Schirme und läfst durch drei enge, gleichfalls schwer schmelzbare Glas-

(1) Compt. rend. **76**, 1182. — (2) Chem. Centr. 1873, 823; N. Jahrb. Pharm. **40**, 114.

röhren, deren erste sich kurz vor der organischen Substanz, die zweite in der Mitte, die dritte gegen Ende derselben öffnet, oder auch durch ein einziges Rohr, das mit passenden kleinen Oeffnungen versehen ist, Sauerstoff, der vorher mehrere mit conc. Schwefelsäure gefüllte Waschapparate passirt hat, in langsamem Strome eintreten. Am anderen Ende des Verbrennungsrohrs ist ein mit Wasser gefällter Kugelapparat angefügt. Nachdem man die Zerstörung der organischen Materie für vollständig hält, läfst man im Sauerstoffstrom erkalten, nimmt den Apparat auseinander und wäscht Verbrennungsrohr und Zuleitungsröhren zuerst mit kochender Salpetersäure, hernach mit dem ebenfalls zum Sieden erhitzten Wasser des vorgelegten Kugelapparates aus. Die weitere Behandlung der so erhaltenen salpetersauren Lösung ist die gewöhnliche, Verdünnen mit Wasser, Fällen mit Schwefelwasserstoff und Prüfung nach bekannten Methoden. Die Vorzüge dieser Methode sollen, aufser dem dafs eine vollständigere Zerstörung der organischen Substanz erzielt wird, noch darin bestehen, dafs sie gestattet, mit sehr kleinen Quantitäten zu arbeiten und trotzdem genaue Resultate zu liefern, wie aus den angeführten Probeanalysen hervorgeht. — Bezüglich der Nachweisung des *Arsens* und *Antimons* schlägt Verryken vor, eine dreifach tubulirte Flasche anzuwenden. Zwei dieser Oeffnungen haben die gewöhnliche Bestimmung, die dritte steht mit einem Wasserstoffgasometer in Verbindung, wodurch man den Vortheil erhält, die Flamme stets in gleicher Stärke unterhalten zu können. — Er bespricht bei diesem Anlafs auch die Frage, wie und in welcher Form das Gift in die Gewebe gelangt und welche Wirkung es auf dieselben ausübt. Er glaubt vom chemischen Standpunkt Folgendes als wahrscheinlich hinstellen zu können. 1) Die Metallgifte greifen die mit ihnen in Contact gelangten Gewebe unter Bildung von Metallalbuminaten an; 2) der Theil der Gifte, welcher unverändert in das Blut gelangt, übt dieselbe chemische Wirkung auf die eiweifsartigen Bestandtheile des Blutes aus; 3) die Metallalbuminate werden durch Endosmose unter dem Einflusse der Electricität ins Blut übergeführt und durch die nämlichen Vorgänge auch in den anderen Organen

abgelagert. Die beiden ersten Sätze werden durch die von Ihm ausgeführten Analysen bestätigt, welche darthun, dafs die durch Metallsalze in Albuminlösung hervorgebrachten Niederschläge stets gleiche Zusammensetzung besitzen. — Auch in Bezug auf den letzten von Ihm aufgestellten Satz hat Er Versuche mitgetheilt, welche denselben wahrscheinlich machen.

F. Selmi (1) *zerstört bei gerichtlichen Untersuchungen die organischen Substanzen* durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure, Neutralisiren mit Soda und Schmelzen in einem beschlagenen, in einem Sandbade erhitzten Kolben. Die Metalle sind in dem Rückstande als Schwefelmetalle, zum Theil in dem ebenfalls entstandenen Schwefelnatrium löslich enthalten. Das Schwefelquecksilber sublimirt in den Hals des Kolbens. In dieser Weise lassen sich die organischen Substanzen in etwa zwei Stunden zerstören. Derselbe macht Mittheilungen über die Nachweisung von *Phosphor* in gerichtlichen Fällen. Er ist noch beschäftigt mit der Untersuchung einer alkaloïdartigen Substanz, die Er bei der Benutzung von Otto-Stas' Methode zur Nachweisung von Alkaloïden aus frischen und gefaulten Eingeweiden erhielt, die sich durch stark reducirende Eigenschaften auszeichnet und durch Violettfärbung beim Erwärmen mit Schwefelsäure erkannt werden kann.

H. Köhler (2) sucht sich die Frage: „in wie weit und in welchem Sinne sind physiologische Versuche an Thieren als Unterstützungsmittel des forensischen Nachweises giftiger Alkaloïde u. s. w. zulässig?" zu beantworten, und kommt bei gewissenhafter Prüfung der einzelnen Umstände zu dem Resultat, dafs vier Gruppen von Giften, 1) die pupillenerweiternden (Atropin, Hyoscyamin, Daturin), 2) die tetanisirenden (Strychnin, Pikrotoxin u. s. w.), 3) die das Herz lähmenden (Antiarin, Aconitin, Digitalin u. s. w.), 4) die local anästhesirenden (Saponin) durch Thierversuche zu constatiren seien, nicht aber, welches der einzelnen Gifte in einem concreten Fall vorliege, und dafs man

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 141. — (2) N. Rep. Pharm. **22**, 579.

daher das physiologische Experiment als wegweisendes Mittel bei der gerichtlichen Analyse, nicht aber als Beweismittel von der Bedeutung, welche Tardieu und Roussin Ihm beizulegen suchten, betrachten dürfe.

Chevreul (1) bespricht das Verhalten einiger *Metalle* gegen *Wasser* und andere Flüssigkeiten. Er erwähnt, dafs die Beobachtung, dafs reines Wasser Blei und Zink mehr angreife und auflöse, als die harten Wasser, von Guyton de Morveau herrühre, dafs das destillirte Wasser, wenn es bei der Destillation in kupfernen Röhren condensirt wird, stets kupferhaltig sei, dafs ferner besonders alkalische Flüssigkeiten aus bleihaltigem Glase Blei auflösen, worauf bei gerichtlichen Untersuchungen Rücksicht zu nehmen sei.

Erkennung und Bestimmung unorganischer Substanzen.

M. Liebig (2) beschreibt einen Apparat, um *Sauerstoff* besonders in den aus Schwefelsäurekammern austretenden Gasen in kurzer Zeit und so zahlreich, wie es die Praxis verlangt, bestimmen zu können. Er hat dabei die für Sauerstoff angewandten Absorptionsmittel einer näheren Prüfung unterzogen und weder frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat, noch Phosphor (3), noch Stickoxyd bewährt gefunden. Das letztere, von Scheurer-Kestner (4) vorgeschlagen, besitzt, wie Er nachweist, eine Fehlerquelle hauptsächlich darin, dafs es sich mit Sauerstoff nicht blofs zu N_2O_4, sondern auch zu N_2O_3 verbindet, und zwar um so eher, je weniger Sauerstoff dem Stickoxyd gegenüber vorhanden ist. Er wendet daher eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure an, welche nach den Versuchen von Poleck (5) in sauerstoffarmen Gasgemischen den Sauer-

(1) Compt. rend. **77**, 1137. — (2) Dingl. pol. J. **207**, 37. — (3) Hart, Jahresber. f. 1869, 839. — (4) Jahresber. f. 1869, 840. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1869, 451.

stoff ohne Bildung merkbarer Mengen von Kohlenoxyd absorbirt. In Betreff der Beschreibung und Anwendung des ziemlich complicirten Apparats mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

Fr. Bode (1) folgert aus einer theoretischen Betrachtung, dafs der Fehler, den man begehen kann bei der *Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Gase, welche die Bleikammern in Schwefelsäurefabriken* verlassen, wenn man die aus der Kammer mit austretenden sauren Gase (Oxydationsstufen des Stickstoffs, schweflige Säure) nicht vorher entfernt, vernachlässigt werden kann. — L. Vogt (2) dagegen beschreibt eine Methode zur Untersuchung solcher Gase, bei der dieselben zuerst durch eine Lösung von Kaliumchromat, sodann durch Kalilauge geleitet werden, ehe sie in einen durch eine Zeichnung verdeutlichten Absorptionsapparat treten, in welchem der Sauerstoff durch ein Gemisch von Eisenoxydulammoniumlösung und Ammoniak absorbirt wird.

F. Mohr (3) hat die hydroschweflige Säure (4) zum Titriren *freien Sauerstoffs* gleichfalls angewandt. Zur Titerstellung derselben findet Er eine mit einigen Tropfen Rhodankalium gefärbte Eisenalaunlösung bequemer, als die ammoniakalische Kupferlösung. Er hat ferner diese Methode mit einer früher von Ihm angegebenen, wobei Eisenoxydul in alkalischer Lösung der reducirende Körper ist, verglichen und dabei ansehnlich mehr, fast das doppelte Sauerstoff erhalten, als beim Messen mit der hydroschwefligen Säure (5).

F. Hamel (6) schlägt vor, den *Sauerstoff* im *Wasserstoffhyperoxyd* und anderen Flüssigkeiten mittelst einer Permanganatlösung zu bestimmen, deren Titer man so ermittelt, dafs man den sich entwickelnden Sauerstoff in einer graduirten Glocke auffängt und durch Rechnung bestimmt, wie viel cbcm

(1) Dingl. pol. J. **208**, 222. — (2) Dingl. pol. J. **210**, 103; J. pr. Chem. [2] **7**, 358. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 138. — (4) Schützenberger u. Gérardin, Jahresber. f. 1872, 875. — (5) Vgl. Schützenberger u. Risler, dieser Bericht S. 204. — (6) Compt. rend. **76**, 1023.

Chamäleonlösung dem entwickelten Sauerstoff entsprechen. P. Thenard (1) bemerkt dazu, dafs Er (2) schon früher ähnliche Beobachtungen gemacht, dafs der Sauerstoff zur Hälfte von dem Wasserstoffhyperoxyd, zur Hälfte von der Permanganatlösung herrühre, und dafs, wenn er auch nicht direct daraus eine Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds abgeleitet habe, diese Methode in Seinem und anderen Laboratorien gebräuchlich geworden sei.

Nach Schönn (3) ist eine Auflösung von *Titansäure* in Schwefelsäure ein sehr empfindliches Reagens auf *Wasserstoffhyperoxyd*. Flüssigkeiten, welche solches enthalten, werden je nach ihrem Gehalt durch diese Auflösung orange oder gelb gefärbt. — Auch das *salpetersaure Silberoxyd-Ammoniak*, welches jedoch keine Spur freies Ammoniak enthalten darf, ist nach R. Böttger (4) ein scharfes und empfindliches Reagens auf Wasserstoffhyperoxyd. Beim Kochen damit entsteht bei Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd augenblicklich eine starke Trübung in Folge einer Ausscheidung von fein vertheiltem Silber.

F. Tiemann (5) hat die verschiedenen Methoden der *Härtebestimmung* des *Wassers* einer vergleichenden Untersuchung unterzogen. Er findet dabei, dafs das Verfahren von Clark (6) immer noch das genaueste und der allgemeinsten Anwendung fähigste sei, und bestätigt die von Faifst und Knaufs (7) dafür aufgestellten Tabellen. Die Methode von Boutron und Boudet (8) gebe stets etwas zu hohe Zahlen und zwar hauptsächlich deshalb, weil die Unregelmäfsigkeiten in der Zersetzung der Seifenlösung unter den von Boutron und Boudet vorgeschlagenen Bedingungen zwar vermindert, aber nicht vollständig beseitigt seien, und weil ein geringes Zuviel bei Anwendung einer concentrirteren Mafsflüssigkeit einen gröfseren Fehler

(1) Compt. rend. **76**, 1023. — (2) Jahresber. f. 1872, 873. — (3) Dingl. pol. J. **210**, 317 aus Böttger's polytechn. Notizbl. 1872, No. 21. — (4) Ebendaselbst. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 273. — (6) Jahresber. f. 1850, 608. — (7) Jahresber. f. 1852, 741. — (8) Jahresber. f. 1855, 771.

verursache, als diefs bei Anwendung einer verdünnten der Fall sei. Auch schlägt Er vor, das Hydrotimeter Derselben, das zwar in der von Trommsdorf (1) empfohlenen Form ein sehr handliches Instrument sei, aber wegen der besonderen Graduirung die allgemeine Anwendung erschwere, durch eine in 0·02 oder 0·05 cbcm eingetheilte Ausflufsbürette zu ersetzen, und die Seifenlösung so zu titriren, dafs 2·2 cbcm derselben zur Zersetzung von 8·8 mg Calciumcarbonat in 40 cbcm Wasser und 0·1 cbcm zur Bildung eines Schaums in derselben Wassermenge genügen. Bei der Prüfung des Verfahrens von Wilson (2) findet Er, dafs der Zusatz einer gesättigten Lösung von Natriumcarbonat die Zersetzung der Kalksalze durch Seifenlösung zu einer vollständig regelmäfsigen mache, dagegen bei Anwendung von Magnesiumsalzen weniger günstige Verhältnisse eintreten, was bekanntlich in der langsameren Zersetzung der Seifenlösung und der Bildung von Krusten und Häutchen, welche die vollständige Zersetzung beeinträchtigen, seinen Grund habe. — Ferner giebt Er an, dafs die in einem Wasser als Salz gelöste *Magnesia* sich annähernd aus der Differenz zwischen der Gesammthärte und dem Resultate der mittelst der Mohr'schen Methode (Titriren mit Oxalsäure und übermangansaurem Kali) leicht und genau ausführbaren Kalkbestimmung erschliefsen lasse, indem man den dabei sich ergebenden Werth durch Multiplication mit $^5/_7$ auf die äquivalente Menge Magnesia reducire. Die Methode, die Magnesia in dem ausgekochten Wasser nach Entfernung der Kalksalze durch Ammmoniumoxalat durch Titriren mit Seifenlösung zu bestimmen, gebe abweichende Resultate.

F. Mohr (3) macht darauf aufmerksam, dafs Er das, was Wagner (4) über die *Härtebestimmung* des *Wassers* nach der Clark'schen Methode mitgetheilt habe, schon in der 3. Auflage Seiner Titrirmethode ausgesprochen habe, und dafs Demselben die viel schönere Methode, Titriren des Wassers mit

(1) Jahresber. f. 1869, 826. — (2) Jahresber. f. 1861, 817. — (3) N. Rep. Pharm. 22, 164. — (4) Jahresber. f. 1871, 875 u. f. 1872, 877.

Zehntel-Normalsalzsäure und Cochenilletinctur, oder Fällen mit oxalsaurem Ammoniak und Titriren des oxalsauren Kalks mit Chamäleonlösung, gleichfalls entgangen sei.

Auch die Methoden der *Schwefelsäurebestimmung* hat F. Tiemann (1) einer genauen Vergleichung unterworfen, wobei Er, abgesehen von der gewichtsanalytischen Methode, deren Ausführung und anzuwendende Vorsichtsmafsregeln allgemein bekannt sein dürften, zu folgenden Resultaten gelangt. Bei der Methode von Wildenstein (2), die Schwefelsäure mit überschüssiger Chlorbaryumlösung zu fällen und den Ueberschufs von Baryum durch eine mit der Chlorbaryumlösung titrirte neutrale Kaliumchromatlösung abzuscheiden, können gröfsere Mengen von Calciumcarbonat störend einwirken. Dieser Uebelstand wird vermieden, wenn man nicht das ursprüngliche, sondern das ausgekochte und durch destillirtes Wasser wieder auf sein vorheriges Volumen gebrachte Wasser verwendet. Er hat sich dabei durch Versuche überzeugt, dafs keine bestimmbare Menge Schwefelsäure als Gyps gefällt wird. Das mühselige und zeitraubende Auffinden der Endreaction bei dem Wildenstein'schen Verfahren sucht Er durch folgende Abänderung zu beseitigen. 100 cbcm des ausgekochten und wieder auf sein ursprüngliches Volumen gebrachten Wassers werden in einem 150 cbcm-Fläschchen bis zum Sieden erhitzt und mit 15 bis 20 cbcm einer Zehntels-Normalchlorbaryumlösung versetzt. Hierauf wird einige Minuten gekocht und dann von einer gleichwerthigen neutralen Kaliumchromatlösung so viel hinzugesetzt, dafs eine schwache aber deutliche Gelbfärbung der Flüssigkeit eintritt. Man läfst dann erkalten und füllt bis zur Marke mit destillirtem Wasser auf, schüttelt um und filtrirt. 100 cbcm davon werden in einen engen Cylinder von farblosem Glas gebracht, in welchem diese Flüssigkeitsmasse etwa 15 bis 20 cm einnimmt. Darauf versetzt man 100 cbcm destillirten Wassers in

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 918; Dingl. pol. J. **229**, 431. — (2) Jahresber. f. 1862, 578.

einem gleichen Cylinder mit so viel der obigen Kaliumchromatlösung, daſs die Flüssigkeiten in beiden Cylindern denselben Farbenton zeigen. Die so gebrauchte Menge der Kaliumchromatlösung mit $^2/_3$ multiplicirt wird von der zu dem prüfenden Wasser zugesetzten abgezogen, woraus sich dann leicht die zur Bildung von schwefels. Baryt gebrauchte Menge Chlorbaryum berechnen läſst. — Die Methode von Boutron und Boudet (1), die Schwefelsäure durch überschüssige, auf Seifenlösung titrirte Baryumchloridlösung zu bestimmen, hat Er in der Weise abgeändert, daſs Er statt der concentrirteren eine verdünntere Seifenlösung verwendet. 100 cbcm des ausgekochten Wassers werden in einem Kölbchen, das bei 150 cbcm eine Marke besitzt, zum Kochen erhitzt und mit überschüssiger Baryumchloridlösung, von welcher jeder cbcm einem deutschen Härtegrad entspricht, in geringem Ueberschuſs versetzt. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke auf, filtrirt durch ein ungenäſstes Filter und bestimmt in 100 cbcm mit Seifenlösung die noch vorhandene Härte. Auf diese Weise ausgeführt sollen beide Methoden mit der gewichtsanalytischen genügend übereinstimmende Resultate geben, so lange, besonders bei der letzteren, die Menge Schwefelsäure nicht zu gering ist. — Tiemann knüpft ferner an diese Untersuchungen noch einige Betrachtungen über die in einem verunreinigten Wasser vorkommenden Verbindungen und ihre Berechnung aus den Resultaten der Analyse an, in Bezug derer auf die Abhandlung verwiesen werden muſs.

W. J. Land (2) bestimmt den *Schwefelwasserstoffgehalt in Mineralwässern*, durch Digestion derselben mit überschüssigem feuchtem kohlens. Silber. Man läſst nach öfterem Schütteln oder Rühren gut absitzen, entfernt die überstehende Flüssigkeit durch Decantiren und löst das überschüssige Silbercarbonat in verdünnter reiner Salpetersäure auf, bringt den Rückstand auf ein gewogenes Filter, wäscht zunächst mit verdünntem Ammoniak, um Chlorsilber zu entfernen, dann mit destillirtem Wasser, zu-

(1) Trommsdorff, Jahresber. f. 1869, 827. — (2) Chem. News **28**, 128 aus Am. Chemist 1873.

letzt mit 95proc. Alkohol vollständig aus und trocknet auf dem Wasserbad.

C. Aeby (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs bei der Prüfung von Wasser auf *Nitrite* die Bildung von Jodstärke bei Anwendung vou Jodkaliumkleister und Schwefelsäure sehr häufig nicht auf die Anwesenheit von Nitrit, sondern von fein suspendirtem humussaurem Eisen zurückzuführen ist, welches allmählich Jod in Freiheit setzt.

H. Kämmerer (2) macht darauf aufmerksam, dafs bei dem Nachweis der *salpetrigen Säure* in Wässern durch Jodkaliumstärke und Schwefelsäure leicht falsche Resultate erhalten werden, da die im Wasser enthaltenen organischen Substanzen die durch Schwefelsäure frei gemachte Salpetersäure reduciren können. Er empfiehlt daher, Essigsäure an der Stelle von Schwefelsäure anzuwenden.

R. Fresenius (3) schlägt vor, um alle Unsicherheiten bei Prüfung des Wassers auf *salpetrige Säure*, und *Nitrite* zu vermeiden, die Eigenschaft der salpetrigen Säure, in verdünnter Lösung sich destilliren zu lassen, zu benutzen, indem dadurch nicht allein alle nichtflüchtigen, die Jodkaliumstärke zersetzenden Körper ausgeschlossen sind, sondern auch die Empfindlichkeit der Reaction in hohem Grade gesteigert wird, weil schon in den ersten Antheilen der Destillation der gröſste Theil der vorhandenen salpetrigen Säure enthalten ist.

Weiter hat F. Tiemann (4) die Methoden der *Salpetersäurebestimmung* einer eingehenden Besprechung und vergleichenden Versuchen unterworfen. Er kommt dabei zu dem Resultat, dafs die Methoden, welche auf der Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak beruhen, zur Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure in Brunnenwässern nicht geeignet seien, weil es nur mit der gröfsten Vorsicht gelänge, geringe Verunreinigungen durch Ammoniak von Apparaten und Reagentien

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 378. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 377. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 427. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1084.

vollständig fern zu halten, und weil die im Laufe der Destillation immer concentrirter werdende alkalische Flüssigkeit auf Stickstoff haltende organische Stoffe, wie Harnstoff und dergl., zersetzend einwirke, und so Ammoniak, das nicht blofs von der Reduction der Salpetersäure herrühre, in das Destillat gelangen könne. In Betreff des Schlösing'schen, von Reichardt (1) modificirten Verfahrens findet Er, dafs es schwierig sei bei den vielen Kautschukverschlüssen alle Luft abzuschliefsen, daher die Resultate meistens etwas zu niedrig ausfallen. Die besten Resultate erhielt Er mit dem Schulze'schen Verfahren (2), das mittelst Eisenchlorür und Salzsäure entwickelte Stickoxydgas durch Messen zu bestimmen, nur wendet Er statt Quecksilber Natronlauge als Sperrflüssigkeit an. Er bespricht bei dieser Gelegenheit die Art und Weise der Ausführung dieser Methode sehr eingehend. Die Methoden von Marx (3), Trommsdorff (4), Goppelsroeder (5), van Bemmelen (6), Finkener (7) und Fischer (8), die Menge der Salpetersäure durch ihre oxydirende Einwirkung auf Indigolösung zu erschliefsen, werden gleichfalls sehr eingehend besprochen. Er glaubt, dafs die abweichenden Resultate, welche man bei Abänderung des Verfahrens von Marx erhalte, auf einer verschieden weitgehenden Oxydation des Indigos beruhe, und dafs man nur dann gute Resultate erhalte, wenn die Bedingungen im Verlauf der Oxydation möglichst wenig von einander abweichen. Den Einwand, welchen man den beiden ersteren Methoden und derjenigen von Finkener gemacht hat, dafs beim Zusatz der concentrirten Schwefelsäure Salpetersäure sich verflüchtige, findet Er unbegründet. Die Fischer'sche Methode soll nur so lange gute Resultate liefern, als der Salpetersäuregehalt des zu untersuchenden Wassers nicht zu gering ist. Ferner giebt Er an, dafs die Gegenwart organischer Substanzen die Indigotitrirung nach dem

(1) Jahresber. f. 1870, 955. — (2) Jahresber. f. 1872, 881. — (3) Jahresber. f. 1868, 845. — (4) Jahresber. f. 1869, 828. — (5) Jahresber. f. 1870, 1383. — (6) Jahresber. f. 1872, 882. — (7) Rose, anal. Chem. 2, 830. — (8) Dieser Bericht S. 907.

Verfahren von Marx, Trommsdorff und Finkener, weniger nach dem von Fischer und van Bemmelen beeinflusse, dafs man aber, wenn man die organischen Stoffe vorher mit Permanganatlösung oxydire, die einfacher und schneller ausführbaren drei ersteren Methoden ganz gut statt der beiden letzteren anwenden könne, namentlich sei Er immer wieder auf die Trommsdorff'sche Methode, mit der man unzweifelhaft am schnellsten arbeite, zurückgekommen. Schliefslich hat Er noch, um die Schulze'sche, Reichardt'sche und Trommsdorff'sche Methode vergleichend zu prüfen, dieselben auf verschiedene verunreinigte Salpeterlösungen angewandt, und kommt dabei zu dem Resultat, dafs die Schulze'sche, Reichardt'sche und Trommsdorff'sche Methode den Anforderungen an ein allgemein anwendbares Verfahren am meisten genüge, dafs ferner das Schulze'sche Verfahren unter allen Umständen das genaueste sei, das Reichardt'sche unbedeutend zu niedrige, das Trommsdorff'sche dann ungenaue Resultate gebe, wenn der Gehalt an leicht oxydirbaren Stoffen sehr bedeutend sei.

F. Fischer (1) hat die Methode von Marx (2), den *Salpetersäuregehalt eines Brunnenwassers* mit Indigolösung zu titriren, in der Weise modificirt, dafs Er die Schwefelsäure mit Indigolösung mischt und bis zur schwach grünlichen Färbung das zu untersuchende Wasser hinzutröpfelt. Es soll dadurch eine Zersetzung der organischen Stoffe durch die Salpetersäure, ehe die Indigolösung hinzukommt, vermieden werden.

Ausführliche Mittheilungen über *Wasseranalysen* sind ferner von A. Husemann (3), F. Fischer (4), E. Reichardt (5) angegeben worden, welche jedoch, da in denselben nichts wesentlich Neues enthalten ist, nicht ausführlicher besprochen werden können.

Die deutsche Industriezeitung (6) theilt das Verfahren *zur*

(1) J. pr. Chem. [2] **7**, 57. — (2) Jahresber. f. 1868, 845. — (3) N. Jahrb. Pharm. **40**, 296. — (4) Dingl. pol. J. **210**, 287. — (5) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **22**, 1; Arch. Pharm. [3] **3**, 481. — (6) Dingl. pol. J. **210**, 158 aus Deutsch. Industriezeitung 1873, Nr. **25**.

Prüfung des Wassers auf seine Reinheit mit, welches bei dem städtischen Wasserhebwerk in Breslau angewendet wird und das wesentlich in einem Vergleich der Farbe des Wassers mit destillirtem Wasser und Prüfung mit übermangans. Kali besteht.

J. C. Blafs (1) bespricht die verschiedenen Methoden, um *Trinkwasser* auf den Gehalt an *organischen Substanzen* zu untersuchen. Er kommt zu dem Resultate, dafs die von H. Fleck (2) angegebene Methode, wonach die organischen Substanzen bestimmt werden durch Kochen des Wassers mit einer alkalischen Silberlösung und Zurücktitriren des nicht reducirten Silbers, am zweckmäfsigsten wäre. Nach diesem Verfahren wird allerdings nicht die ganze Menge der organischen Substanzen bestimmt, aber gerade die leicht zersetzbaren, welche allein den Genufs des Trinkwassers gefährlich machen können.

B. Tollens (3) macht darauf aufmerksam, dafs man sich zur Nachweisung von *Schwefel* mittelst Erhitzen der Substanz auf Kohle mit Soda in der innern Luftrohrflamme der Gasflamme nicht bedienen dürfe, sondern eine Oel- oder Kerzenflamme anwenden müsse, weil das Steinkohlengas bisweilen so viel Schwefel enthalte, dafs schon nach nur eine Minute dauerndem Blasen auf reine Soda letztere Silber stark schwärze.

A. Sauer (4) beschreibt eine *Schwefel*bestimmung von allgemeiner Anwendbarkeit, welche auf dem Verbrennen der schwefelhaltenden Substanz im Sauerstoffstrom und Auffangen der gebildeten schwefligen Säure in Bromwasser beruht, und so im Princip mit der von Mixter (5) angegebenen übereinstimmt, sich aber von dieser durch gröfsere Einfachheit der Apparate unterscheidet.

Ph. Holland (6) beschreibt die von Ihm angewandte Methode zur *Bestimmung des Schwefelgehaltes in Pyriten*, welche wesentlich darin besteht, dafs zunächst das feine Pulver des

(1) Arch. Pharm. [3] **3**, 405; Chem. Centr. 1873, 807. — (2) Jahresber. f. 1871, 877. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 593. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 32; Beleganalysen dazu ebendaselbst 1873, 176. — (5) Jahresber. f. 1872, 918. — (6) Chem. News **27**, 15.

Minerals (1 g) mit einem Gemisch von Soda und Salpeter (9 bis 10 g) in einer Verbrennungsröhre geschmolzen wird, während die entweichenden Gase durch Wasser absorbirt werden, daſs sodann der Inhalt der Röhre in das vorgelegte Wasser gebracht, unter Zusatz von Salzsäure gelöst und schlieſslich die Schwefelsäure mit Chlorbaryum titrirt wird. Gegen die von anderer Seite (1) gegen diese Schmelzmethode erhobenen Einsprüche sucht sich Holland (2) zu vertheidigen.

M. Glendinning und A. J. M. Edger (3) machen darauf aufmerksam, daſs eine Fehlerquelle bei der Werthbestimmung von *Pyriten* in der Anwendung von Mörsern aus Porcellan oder Steingut liege. Sie haben eine und dieselbe Probe von Pyrit das einemal in Porcellan- und Steingutmörsern, das anderemal in einem Achat- oder Stahlmörser zerrieben, und im ersteren Fall 1·2 bis 2·8 Proc. Schwefel zu wenig, dagegen 2·8 bis 5·4 Proc. Sand zu viel erhalten, so daſs man annehmen muſs, daſs sich Theile des Mörsers dem Pyritpulver beimengen.

Ch. H. Piesse (4) bestimmt den *Schwefelgehalt* im Roheisen, Stahl u. s. w. durch Lösen von 3·5 bis 4 g der Probe in Königswasser (1 Thl. Salpetersäure und 2 Thle. Salzsäure), Abdampfen zur Trockne, Wiederlösen in conc. Salzsäure, Verdünnen mit Wasser und Fällen der Schwefelsäure durch Chlorbaryum.

M. Koppmayer (5) berichtet über eine Methode zur *Bestimmung von Schwefel in Eisensorten*, welche darauf beruht, daſs der Schwefel des zu untersuchenden Materials in Schwefelwassertoff übergeführt, in eine titrirte Lösung von Jod in Jodkalium eingeleitet und durch Zurücktitriren mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron ermittelt wird.

F. Mohr (6) findet, daſs man bei der Bestimmung der *schwefligen Säure* mittelst Jodlösung den Uebelstand, sehr groſse Massen von Flüssigkeit anwenden zu müssen, dadurch ver-

(1) Chem. News **27**, 33. — (2) Ebendaselbst **27**, 45. — (3) Chem. News **27**, 13. — (4) Chem. News **26**, 248. — (5) Dingl. pol. J. **210**, 184; Druckfehlerberichtigung S. 320. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 292.

meidet, wenn man die schweflige Säure statt in Wasser in doppelt-kohlens. Natron aufnimmt. Die Bestimmung des *Schwefelwasserstoffs* mittelst Jodlösung hält Er für vollkommen unsicher und glaubt durch Messen desselben mit Eisenoxydalaun in saurer Lösung und Zurücktitriren des gebildeten Eisenoxydulsalzes mit Chamäleon jedenfalls bessere Resultate zu erhalten. Bei dieser Gelegenheit bespricht Er auch die leichte Zersetzbarkeit der Lösungen des unterschwefligs. Natrons und giebt an, daſs durch Zusatz geringer Mengen von kohlens. Ammoniak dasselbe haltbar gemacht werden kann, indem dadurch die zersetzende Wirkung der freien Kohlensäure ausgeschlossen wird.

O. Petersson (1) hat zur Bestimmung der *Selensäure* die von Bunsen (2) für Chromsäure u. s. w. angegebene Methode: Kochen mit Salzsäure und Bestimmung des freigemachten Chlors durch Jodtitrirung mittelst unterschwefligs. Natron, mit Erfolg angewandt, indem die Reduction durch Salzsäure viel leichter vollständig von statten geht, als gewöhnlich angenommen wird. Bei Anwendung conc. Salzsäure und einer löslichen Selensäureverbindung genügt schon ein 5 bis 10 Minuten dauerndes Kochen.

A. R. Leeds (3) macht darauf aufmerksam, daſs es nothwendig sei, bei der Bestimmung des *Chlors* mit titrirter Silberlösung und Kaliumchromat die Kaliumchromatlösung nicht willkürlich zuzusetzen, sondern, da dasselbe meistens mit Chloriden verunreinigt sei, stets eine gleich groſse Anzahl von Zehntelscubikcentimetern anzuwenden.

R. Messel (4) findet, daſs das *Chlor* resp. *Salzsäure* bei Gegenwart von *schwefliger Säure* nicht maſsanalytisch nach der Mohr'schen Methode (Kaliumchromat als Indicator) bestimmt werden kann, da die Endreaction erst eintritt, wenn sämmtliche schweflige Säure als Silbersulfit ausgefällt ist. — Wird jedoch, nach G. Lunge (5), die schweflige Säure vorher durch Chamäleonlösung zu Schwefelsäure oxydirt, so läſst sich die Mohr-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 287; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1467. — (2) Jahresber. f. 1853, 619. — (3) Am. Chemist 1873, 3, 453. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 183. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 424.

sche Methode ohne Beeinträchtigung der Schärfe der Endreaction anwenden.

W. Wolters (1) berichtet über ein Verfahren, die *unterchlorige Säure neben Chlor, chloriger Säure und Chlorsäure* zu entdecken. Freie unterchlorige Säure bildet beim Schütteln mit Quecksilber dessen Oxychlorid, freies Chlor dagegen bekanntlich Chlorür. Die unterchlorige Säure läfst sich deswegen leicht durch die entstehende gelblichere Farbe beim Schütteln mit Quecksilber erkennen, wenn sie neben dem Chlor nicht in verschwindender Menge vorhanden ist. Ist sehr wenig unterchlorige Säure neben Chlor vorhanden, so braucht man nur durch Säuren das Oxychlorid zu zersetzen, abzufiltriren und das Filtrat aufs Neue mit Quecksilber zu schütteln. Ist die unterchlorige Säure an Basen gebunden, so läfst sie sich noch leichter erkennen, als im freien Zustande, weil dann beim Schütteln mit Quecksilber das gelbe Oxyd entsteht, welches sich wegen seiner Farbe leicht erkennen läfst, besonders auch dadurch, dafs es sich beim Schütteln an der Glaswand festsetzt. Chlorige Säure und Chlorsäure wirken, wenn sie an Basen gebunden sind, nicht auf Quecksilber ein. Auf diese Reactionen läfst sich auch eine *quantitative* Bestimmung der unterchlorigen Säure neben freiem Chlor, chlorig- und unterchlorigs. Salz gründen, da man mit überschüssigem Quecksilber bei heftigem Schütteln in etwa 5 Minuten sämmtliche unterchlorige Säure und deren Salze zersetzen kann. Das Quecksilberoxyd kann dann leicht durch Salzsäure in Lösung gebracht und im Filtrat das Quecksilber als Chlorür gefällt werden. Ein Atom Quecksilber entspricht 2 At. unterchloriger Säure oder 2 At. wirksamen Chlors. Freies Chlor stört diese Bestimmung nicht, da beim Zusatz der Salzsäure das gebildete Chlorür ungelöst bleibt und mit dem überschüssigen Quecksilber abfiltrirt wird. Chlorigs. und chlors. Salze sind nach dem Schütteln mit Quecksilber im Filtrat enthalten und können durch Schütteln mit Quecksilber und Salzsäure in Quecksilberchlorür

(1) J. pr. Chem. [2] 7, 468; Dingl. pol. J. 210, 362.

übergeführt werden. Mehrere nach dieser Methode ausgeführte Chlorkalkbestimmungen gaben sehr übereinstimmende Resultate.

A. Vogel (1) macht auf einen Umstand aufmerksam, welcher bei der *Chlorkalkbestimmung* mittelst *arseniger Säure* wohl berücksichtigt zu werden verdient. Er fand, dafs eine titrirte arsenige Säure nach einjährigem ungebrauchtem Stehen beinahe zur Hälfte in Arsensäure übergegangen war, so dafs es sich empfiehlt, die arsenige Säure nicht in zu grofsen Vorräthen anzufertigen.

Campani (2) hat die von Peloggio (3) vorgeschlagene *Jodreaction*, welche auf der Electrolyse der mit Stärkekleister versetzten Flüssigkeit beruht, weniger empfindlich gefunden als die gewöhnlichen Reagentien auf Jod.

Tilden (4) empfiehlt, wie Henry (5), eine verdünnte Chamäleonlösung zum Freimachen des *Jods*, behufs Nachweisung mittelst der Stärkemehlreaction.

F. Mohr (6) giebt an, dafs durch eine Lösung von Kupferchlorür in Salmiak das *Jod* aus seinen Lösungen vollkommen ausgefällt werden kann, so dafs man dieses Verhalten zur quantitativen Bestimmung des Jods, sowie auch, da das Kupferbromür gleichfalls in Salmiak löslich ist, zur Trennung des Jods von Brom und Chlor benutzen kann.

E. Polacci (7) schlägt zur Nachweisung von *Jodsäure* oder *Jodaten* vor, die zu untersuchende Flüssigkeit mit einer kleinen Menge amorphem Phosphor zu versetzen, worauf augenblicklich eine Abscheidung von Jod erfolgt, das an der Färbung der Flüssigkeit oder durch die bekannten Reagentien leicht erkannt werden kann. Bei Gegenwart von freiem Alkali hat man dasselbe vorher mit einer Säure zu neutralisiren.

F. Sonstadt (8) will den *Phosphor* als Mittel zur Ent-

(1) N. Rep. Pharm. **22**, 577. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 98; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 287. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1871, 341. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 217. — (5) Fresenius, qual. Analyse, 13. Aufl., S. 245. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 366. — (7) Gazz. chim. ital. 1873, 474. — (8) Chem. News **28**, 288.

deckung von *jodsauren Salzen* schon früher angewandt haben. Er benutzte als Reagens für das Vorhandensein von jodsauren Salzen im Meerwasser Schwefelkohlenstoff, welcher eine geringe Menge Phosphor gelöst enthielt. Er macht noch darauf aufmerksam, daſs ein Ueberschuſs von Phosphor zu vermeiden sei, indem sonst wieder Entfärbung eintrete, und daſs namentlich bei der Prüfung des Seewassers groſse Vorsicht zu beobachten sei, weil leicht beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff, der zu viel Phosphor enthalte, die Flüssigkeit sich trübe und eine bräunliche bis violette Farbe annehme, was Er durch die Reduction gewisser Metalle erklärt.

Jacquemin (1) benutzt das Verhalten der Pyrogallussäure, durch Jodsäure oder deren Salze augenblicklich gebräunt und unter Abscheidung eines Niederschlags von Purpurogallin zersetzt zu werden, zum Erkennen geringer Mengen von *Jodsäure* oder *Jodaten*. Da die Säuren des Chlors und Broms, sowie die Salpetersäure im verdünnten Zustand nicht in ähnlicher Weise die Pyrogallussäure verändern, so kann man durch diese Reaction auf einfache Weise das Vorhandensein von Jodsäure in der Salpetersäure, von Jodaten im Jodkalium, im Harn und anderen Flüssigkeiten mit Leichtigkeit ermitteln.

H. Kämmerer (2) empfiehlt zur Trennung der *Jodsäure* und *Ueberjodsäure* das verschiedene Verhalten ihrer Baryumsalze gegen kohlens. Ammoniak. Das Baryumjodat wird leicht bei der Digestion mit kohlens. Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur in Baryumcarbonat und Ammoniumjodat verwandelt, während das Baryumperjodat nicht verändert wird.

T. E. Thorpe (3) berichtet über eine neue Methode der *Salpeter-, Chlor-* und *Jodsäurebestimmung*. Dieselbe basirt auf einer von Gladstone und Tribe (4) beobachteten Reaction, daſs Zinkblech, das einige Zeit in Kupfervitriollösung gelegen und so sich mit einem schwammigen Kupferüberzug bedeckt hat,

(1) Compt. rend. **77**, 211; Monit. scientif. [3] **3**, 840. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 377. — (3) Chem. Soc. J. [2] **11**, 541; Pharm. J. Trans. [3] **3**, 1011. — (4) Jahresber. f. 1872, 111.

in reines Wasser gebracht Wasserstoff entwickelt, indem gleichzeitig Zinkoxydhydrat gebildet wird. Er fand nun, dafs wenn eine kleine Menge Salpeter hinzugefügt wird die Wasserstoffentwicklung aufhört, zugleich aber der Geruch nach Ammoniak entwickelt und freies Alkali gebildet wird. Diese Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak ist eine vollständige bei den Nitraten des Kaliums, Natriums, Calciums, Bleis und wahrscheinlich auch des Silbers, Quecksilbers, Kupfers, Thalliums und aller Metalle, welche durch Zink zersetzt werden, so dafs sich darauf eine quantitative Bestimmung der Salpetersäure vornehmlich in Brunnenwässern u. s. w. gründen läfst. Am schwierigsten scheint sich das salpeters. Ammonium reduciren zu lassen. Die Verschiedenheit in der Concentration der Lösung und der Menge des Zinks und Kupfers kann zu abweichenden Resultaten Veranlassung geben. Ist die Lösung zu concentrirt, so wird Untersalpetersäure entwickelt und ist die Menge des Kupfers und Zinks unzureichend, so ist die Reduction unvollständig. — Auf *Harnstoff* ist die Wirkung des bekupferten Zinks eine sehr geringe, selbst bei längerem Stehen und mehrstündigem Kochen werden nur minimale Quantitäten von Ammoniak entwickelt. — Die *Chlorsäure* und ihre Salze werden durch diese beiden Metalle vollkommen in Chloride zerlegt, und ohne Zweifel ist diefs auch bei der unterchlorigen Säure der Fall; eine Reaction, die man verwenden könnte, um den Gesammtchlorgehalt im Chlorkalk u. s. w. zu bestimmen. Die *jodsauren Salze* werden gleichfalls in Jodide zerlegt. Aus Ferridcyankalium wird Ferrocyankalium gebildet. Die reducirende Fähigkeit eines mit Kupferschwamm bedeckten Zinkbleches beruht einzig und allein in der feinen Vertheilung des Kupfers, denn wie Thorpe nachweist können durch Kupfer allein kleine Quantitäten Nitrate in Ammoniak übergeführt werden.

L. Kefsler (1) ist zu der Ueberzeugung gelangt, dafs die Natronkalkmethode zur Bestimmung des *Stickstoffs* in thierischen

(1) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 328.

Stoffen, Düngern u. s. w. nicht anwendbar ist, indem Kohlenwasserstoffe und flüchtige stickstoffhaltende Substanzen gebildet werden, welche durch ihre Färbung, Unlöslichkeit und ihre mehr oder weniger stark basischen Eigenschaften die Zurücktitrirung der vorgelegten Säure unsicher machen und auch bei der Fällung mit Platinchlorid ungenaue Resultate geben. Er glaubt ferner, daſs in der Zersetzung des gasförmigen Ammoniaks in seine Elemente, welche bei der hohen Temperatur nicht unmöglich erscheine, eine Fehlerquelle dieser Methode liege, und hält aus diesem Grunde die Dumas'sche Stickstoffbestimmung für die einzig zulässige. Er hat diese Methode so modificirt, daſs Er die Anwendung von Quecksilber vermeidet und die entwickelten Gase in einem Kautschukbeutel, der durch Füllen mit Wasser und Ausdrücken unter Wasser luftleer gemacht wird, auffängt, darin durch Zusatz von Kalilauge die Kohlensäure absorbiren läſst und erst dann das zurückbleibende Gas in eine graduirte Röhre zur Ablesung überfüllt.

J. Seegen und J. Nowak (1) halten gegenüber den Einwendungen von Petersen (2) und Märcker (3) die Angabe von Nowak (4), daſs die *Stickstoffbestimmung* nach Varrentrapp und Will bei *Albuminaten* stets weniger Stickstoff liefere als die Verbrennung mit Kupferoxyd, auch wenn nach dem Vorschlag von Ritthausen und Kreusler (5) bedeutende Mengen von Zucker hinzugemischt werden, aufrecht und belegen dieſs durch zahlreiche Analysen.

H. Ritthausen (6) hält sich dagegen auf Grund zahlreicher eigener Analysen für berechtigt, die Schluſsfolgerungen Derselben anzuzweifeln und es als unerwiesen zu bezeichnen, daſs die Natronkalkbestimmung richtig angewendet bei sämmtlichen Eiweiſskörpern ungenügende und unbrauchbare Resultate gebe. Wenn die Substanz fein gepulvert und innig mit dem Natronkalk gemengt, wenn ferner das Ammoniak nicht durch Titriren,

(1) J. pr. Chem. [2] 7, 200. — (2) Jahresber. f. 1872, 830. — (3) Jahresber. f. 1872, 918. — (4) Jahresber. f. 1871, 847 u. 944. — (5) Jahresber. f. 1871, 749. — (6) J. pr. Chem. [2] 8, 10.

sondern als Platinsalmiak bestimmt werde, so soll man Resultate erhalten, welche von der volumetrischen Bestimmung des Stickstoffs nicht mehr als zulässig abweichen.

Auch U. Kreusler (1) spricht sich in diesem Sinne aus. Er erinnert an die keineswegs neue Thatsache, daſs der käufliche Natronkalk sehr häufig solche Mengen von Nitraten resp. Nitriten enthalte, daſs beim Erhitzen mit reinem Zucker nicht selten so viel Ammoniak erhalten werde, daſs sich daraus ein Stickstoffgehalt von 0·7 Proc. und darüber berechnen läſst. In alle den Fällen, wo die vorgelegte Schicht von nicht mit der Substanz vermengtem Natronkalk verhältniſsmäſsig klein genommen wird, müssen daher die Resultate der Stickstoffbestimmung zu hoch ausfallen. Wird dagegen eine längere Schicht von unvermengtem Natronkalk vorgelegt, so wird ein Theil des Ammoniaks durch die Nitrate verbrannt und dadurch Veranlassung zu niedrigeren Resultaten gegeben. Kreusler widerspricht auch der Angabe von Seegen und Nowak, daſs die beim Glühen von Zucker mit Natronkalk gebildeten Producte auf Platinchlorid eine reducirende Wirkung ausüben. — Auch M. Märcker und O. Abesser (2) gelangen zu ähnlichen Resultaten.

J. Nowak (3) beschreibt ein etwas modificirtes Verfahren der Dumas'chen *Stickstoff*bestimmung.

H. Pellet (4) empfiehlt zur Bestimmung des *Gesammtstickstoffgehalts in Düngmitteln* nach der Will-Varrentrapp-schen Methode, die Substanz vorher mit einer gröſseren Menge eines stickstofffreien Körpers, z. B. Stärkmehl zu mengen.

Piuggari (5) beschreibt ein neues Verfahren (Ammoni-Nitrometrie), um *Ammoniak, den Stickstoff organischer Substanzen* und *Salpetersäure* in Wässern, Boden und Düngmitteln zu bestimmen. Dasselbe beruht darauf, daſs Er die zu untersuchenden Stoffe zuerst mit einer Mischung von Chlorsilber und Kali-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1407; Zeitschr. anal. Chem. 1873, 354. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 449 aus Archiv f. Physiologie **8**, 195. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 102. — (4) Compt. rend. **76**, 1487. — (4) Compt. rend. **77**, 481.

hydrat 2 bis 3 Stunden bei 50 bis 60° digerirt, wodurch aller Stickstoff in Ammoniak, Salpeter- und salpetrige Säure übergeführt wird, welche beide letzteren durch Reduction mit Blattaluminium und Kalihydrat vollends in Ammoniak verwandelt werden. Das Ammoniak wird nach der Destillation colorimetrisch mit dem Nefsler'schen Reagens, oder mit Phenol und unterchlorigs. Natron bestimmt.

O. Abesser (1) hat Versuche über die Bestimmung des *Stickstoffs* im *Chilisalpeter* angestellt, welche zu dem Resultate führen, dafs die Methode von Reich (2), aus dem beim Glühen mit Sand entstehenden Verlust die Salpetersäure zu bestimmen, auch bei starken Verunreinigungen mit Kochsalz, schwefelsauren Salzen, Kaïnit u. s. w. brauchbar ist.

Th. Bolas (3) schlägt vor, bei der Prüfung auf *Salpetersäure* oder *Nitrate* eine Lösung von Eisenvitriol in Vitriolöl anzuwenden und die zu prüfende Flüssigkeit mittelst einer Pipette vorsichtig auf diese Lösung fliefsen zu lassen. Die Eisenvitriollösung wird bereitet, indem man Vitriolöl mit 10 Volumproc. einer kalt gesättigten Eisenvitriollösung mischt und zum Kochen erhitzt, um in der Schwefelsäure etwa vorhandene Stickstoffsäuren zu zerstören.

R. Böttger (4) versetzt zum Nachweis der *salpetrigen Säure* im *Speichel* denselben mit verdünnter Schwefelsäure und setzt jodcadmiumhaltenden Stärkekleister hinzu.

Rüdorff (5) vermeidet das bei dem Austreiben von *Ammoniak* mit Kalilauge zur mafsanalytischen Bestimmung desselben häufig auftretende Stofsen dadurch, dafs Er die kalihaltende Flüssigkeit im Wasserdampfstrom erhitzt.

G. C. Wittstein (6) hält die von Einbrodt (7) empfohlene reine Quecksilberchloridlösung für ein bedeutend empfindlicheres Reagens auf freies *Ammoniak* als das Kaliumquecksilberjodid.

A. Wanklyn (8) macht darauf aufmerksam, dafs bei der

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 281. — (2) Jahresber. f. 1861, 837. — (3) Chem. News 28, 248. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 232 aus Polyt. Notizbl. 1872, 336. — (5) J. pr. Chem. [2] 8, 134; Pogg. Ann. 149, 379. — (6) Arch. Pharm. [3] 3, 398. — (7) Jahresber. f. 1852, 728. — (8) Chem. News 28, 13.

colorimetrischen Bestimmung des *Ammoniaks* die Schnelligkeit, mit welcher die Entwickelung der vollen Farbe durch das Nefsler'sche Reagens zum Vorschein kommt, hauptsächlich durch die Quantität von Sublimatlösung, welche dem fertigen Reagens hinzugefügt wird, beeinflufst wird.

F. de Chaumont (1) macht darauf aufmerksam, dafs eine Fehlerquelle bei der colorimetrischen Bestimmung des *Ammoniaks* mittelst des Nefsler'schen Reagens sehr häufig in dem Vorhandensein von Kohlensäure oder kohlensauren Salzen zu suchen sei, indem ein grofser Ueberschufs derselben den Niederschlag wieder löse, oder die Farbe der Flüssigkeit abschwäche.

S. W. Rich (2) schlägt vor, das schwefelsaure Ammoniak, welches zur Vergleichung bei der colorimetrischen Bestimmung des *Ammoniaks* nach Nefsler angewandt wird, statt in destillirtem Wasser, in solchem, welches einige Zeit mit caustischem Kali gekocht wurde, zu lösen, wodurch das Wasser frei von Ammoniak erhalten und die Schärfe der Vergleichungsflüssigkeit erhöht wird.

G. E. Davis (3) beschreibt ein *Colorimeter*, das hauptsächlich zur colorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks geeignet ist. Es besteht aus zwei vertical stehenden Glascylindern, von denen der eine mit der zu untersuchenden, der andere mit der Normalflüssigkeit gefüllt wird, das Licht wird vermöge eines oben angebrachten Spiegels durch die Röhren auf einen unteren Spiegel reflectirt, in welchem die Intensität der Färbung beobachtet werden kann. Der ganze Apparat ist in einem Holzkistchen angebracht. — Ein ähnlicher Apparat zu demselben Zweck ist auch von S. Harvey (4) beschrieben worden.

A. Houzeau (5) schlägt vor, zur Bestimmung des *Ammoniaks* im *Leuchtgase* eine Probe des Gases vor seinem Eintritt in die Gasuhr aufzufangen und dasselbe in 5 cbcm titrirte Schwefelsäure zu leiten, und zwar so lange, bis die mit Lack-

(1) Chem. News **28**, 93. — (2) Chem. News **28**, 121. — (3) Chem. News **27**, 299. — (4) Chem. News **27**, 262. — (5) Compt. rend. **76**, 52; Dingl. pol. J. **207**, 253.

mustinctur roth gefärbte Säure sich blau färbt. Man erfährt so unmittelbar die Menge Ammoniak, welche ein bestimmtes Volumen Gas, das durch die Gasuhr angezeigt wird, enthält.

A. von Bastelaer (1) giebt zur Erkennung und Abscheidung des *Phosphors* aus Speiseresten, Erbrochenem und anderen fettigen Substanzen ein Verfahren an, welches sich wesentlich auf die Löslichkeit des Phosphors in Aether und auf seine vollkommene Indifferenz starker Ammoniaklösung gegenüber stützt. Die Substanz, von der der Phosphor getrennt werden soll, wird zunächst durch Zusatz von Wasser in einen hinreichend dünnen Brei übergeführt und dann mehrere Male mit Aether tüchtig ausgeschüttelt, der Aether in einer flachen Schale bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet und der Rückstand vorsichtig mit 50 bis 60° C. warmem Wasser behandelt, wobei der Phosphor mit einem Theil des Fetts unter dem Wasser sich zu einer flüssigen, kugeligen Masse zusammenballt, welcher durch Schütteln mit starker Ammoniakflüssigkeit das Fett entzogen werden kann.

O. Abesser, W. Jani und M. Märcker (2) haben ausführliche Versuche über die Bestimmungsmethoden der *Phosphorsäure* angestellt und dabei gefunden, daſs bei der Fällung der Phosphorsäure mit Magnesiamischung nur dann genaue und zuverlässige Resultate erhalten werden, wenn man statt der schwefels. Magnesia Chlormagnesium zur Bereitung einer solchen anwendet, indem im ersteren Falle dem Niederschlag stets etwas basisch-schwefels. Magnesia beigemengt bleibt, welche, wenn nicht durch die Löslichkeit des phosphors. Magnesiaammoniaks compensirt, leicht zu hohe Resultate veranlaſst. Ueber die Zeitdauer, welche zum vollständigen Ausfällen der Phosphorsäure nöthig ist, haben Sie gleichfalls Versuche angestellt und gefunden, daſs wenn in 110 cbcm Flüssigkeit 0·1 bis 0·15 g Phosphorsäure enthalten ist, ein Stehenlassen von 3 bis 4 Stunden vollkommen genügt. Zur

(1) N. Jahrb. Pharm. 40, 24; Pharm. J. Trans. [3] 4, 322. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 239.

Trennung der Phosphorsäure empfehlen Sie Abscheidung derselben mit molybdänsaurem Ammoniak, wobei Sie den ganzen Gang der Methode ausführlich beschreiben und noch besonders hervorheben, daſs eine 4 bis 6stündige Digestion zur vollkommenen Ausfällung der Phosphorsäure genügt. — Was die Bestimmung der Phosphorsäure auf maſsanalytischem Wege anbelangt, so halten Sie die Titrirung mit Uranlösung für die allein in Betracht kommende. Die Fehlerquelle, welche dieser Methode durch theilweise Abscheidung von phosphors. Kalk beim Erwärmen der essigs. Lösung anhaftet, und welche Fresenius, Neubauer und Luck (1) zu einem modificirten Verfahren der Urantitrirung geführt hat, vermeidet man nach Ihnen, wenn man die annähernd nothwendige Uranmenge in der Kälte zusetzt und dann erst erwärmt (2), besser und vollständiger aber, wenn man den Titer der Uranlösung nicht auf phosphors. Natron, sondern auf phosphors. Kalk stellt, da stets auch in der Kälte etwas phosphors. Kalk mit ausfällt und daher zu Titrirung einer bestimmten Menge phosphors. Kalk weniger Uranlösung verbraucht wird, als bei der äquivalenten Menge phosphors. Natrons. Sie machen ferner darauf aufmerksam, daſs bei Gegenwart von Ammoniaksalzen die Resultate der Phosphorsäuretitrirung etwas zu niedrig ausfallen, daſs man aber diesen Fehler vermeiden kann, wenn man statt salpeters. Uranoxydlösung essigs. Uran anwendet, dessen Lösung bei Gegenwart von freier Essigsäure sich selbst am Licht vollkommen unverändert erhält, oder wenn man den Titer des salpeters. Urans gegen phosphors. Kalk unter Zusatz von Ammoniaksalzen stellt. — Sie empfehlen ferner zur Bestimmung der „löslichen" Phosphorsäure, wenn man das Auswaschverfahren als zu zeitraubend nicht anwenden kann und man zu der Digestionsmethode greifen muſs, möglichst kurze Zeit zu digeriren, um eine Zunahme oder Abnahme der löslichen Phosphorsäure zu vermeiden.

(1) Jahresber. f. 1871, 900. — (2) Vgl. Schumann, Jahresber. f. 1872, 896.

C. Gilbert (1) schmilzt, um die Bildung von Pyrophosphaten beim einfachen Glühen zu vermeiden, *Guano* zur *Phosphorsäurebestimmung* mit dem 4fachen Gewichte eines Gemisches von 2 Th. trockenen Natriumcarbonats und 1 Th. Kaliumchlorat zusammen, zieht die erkaltete Masse mit 150 cbcm Wasser, dem 30 cbcm Salpetersäure (1·25 spec. Gew.) zugefügt worden, aus, übersättigt mit Natronlauge, säuert mit Essigsäure an und titrirt nun mit Uranlösung in der Weise, dafs Er der kalten Lösung einen Ueberschufs von Uranlösung zufügt und dann unter Erhitzen im Wasserbade mit einer Phosphorsalzlösung zurücktitrirt. M. Märcker, G. L. Ulex und R. Fresenius (2) bestätigen die guten Resultate, die man nach dieser Methode erhält.

A. Kitchin (3) empfiehlt die *Bestimmung der Phosphorsäure als Uranphosphat*. Dieses Salz ist am wenigsten löslich und setzt sich am besten ab, wenn die Lösung eine genügende Menge von Ammoniumacetat enthält und nur schwach essigsauer gemacht wird. Nach dem Waschen, Trocknen und Glühen mufs der Niederschlag wiederholt mit Salpetersäure befeuchtet und wieder geglüht werden, bis seine Farbe nicht mehr grün, sondern rein gelb ist. Nach Kitchin kommt man der Wahrheit am nächsten, wenn man den Niederschlag nach der Formel $U_4P_2O_{11}$ zusammengesetzt betrachtet und für U das Atomgewicht 120 rechnet.

Fr. Mohr (4) kritisirt die von G. Ville (5) angegebene Methode der *Phosphorsäurebestimmung* und zeigt, dafs dieselbe so viele Fehler einschliefst, dafs sie unmöglich genaue Resultate geben kann.

M. Joulin (6) kommt durch vergleichende Versuche über

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 1. — (2) Ebendaselbst 1873, 10; im Ausz. Dingl. pol. J. **208**, 468. — (3) Chem. News **27**, 199. — (4) Zeitschr. des österr. Apothekervereins 1873, Nr. 7 in Dingl. pol. J. **207**, 493. — (5) Jahresber. f. 1872, 898. — (6) Chem. News **27**, 228, 309, 314. (In den Aufsätzen Chem. News **27**, 309 u. 314 wird der Autor M. Joulie, im Index zu dem 27. Band d. Chem. News L. Joulin genannt.)

die Methoden der *Phosphorsäurebestimmung* zu folgenden Resultaten. Die Fällung der Phosphorsäure durch Ammoniak und ein Magnesiumsalz bei Gegenwart eines Ueberschusses an Ammoniumcitrat giebt ein vorzügliches Mittel, um die Phosphorsäure von den gewöhnlich mit ihr vorkommenden Basen zu trennen, die directe Wägung des Niederschlages aber giebt zu hohe Resultate. Die Abscheidung der Phosphorsäure durch Urannitrat aus schwach essigs. Lösung giebt zu kleine Werthe, wenn Kalk, Eisen oder Thonerde zugegen ist. Die genauesten Resultate bekommt man, wenn man die Phosphorsäure fällt durch eine Lösung, welche 400 g Citronensäure und 20 g Magnesiumcarbonat in 200 g Wasser enthält und welche sodann noch mit 500 cbcm Ammoniak von 22° B. versetzt ist. Diese Flüssigkeit wird auf 1 l verdünnt mit Wasser. Der erhaltene Niederschlag wird durch Titration mit Uranlösung auf Phosphorsäure gewerthet. In vielen Beispielen wird gezeigt, wie diese letzte Methode in verschiedenen Fällen anzuwenden ist.

Ch. Mène (1) behauptet, die Anwendung von Ammoniumcitrat bei der *Analyse von Phosphaten* in der Weise angewandt gesehen zu haben, daſs zuerst das Mineral mit Salzsäure oder Salpetersäure ausgezogen, die filtrirte klare Lösung mit Ammoniak übersättigt, der dadurch entstandene Niederschlag in Citronensäure gelöst und diese Lösung, nachdem sie von etwa ungelöst bleibenden Thonflocken abfiltrirt war, mit Magnesiumsulfat und Ammoniak versetzt wurde, um die Phosphorsäure zu fällen und zu bestimmen. Er macht darauf aufmerksam, daſs in diesem Falle die ganze in dem Rohmaterial enthaltene lösliche Kieselsäure in den Phosphorsäureniederschlag eingehe. Nach Ihm ist die Bestimmung der Phosphorsäure nach Chancel's Methode unter Benutzung von Wismuthnitrat die sicherste. H. Joulie (2) macht darauf aufmerksam, daſs Er das Ammoniumcitrat nur empfohlen habe (3) zur Bestimmung des in

(1) Compt. rend. **76**, 1419; **77**, 430. — (2) Compt. rend. **76**, 1488; Monit. scientif. [3] **3**, 302 u. 563. — (3) Compt. rend. **76**, 1288.

Superphosphaten in Wasser unlöslich gewordenen Phosphats; für diesen Zweck sei das Ammoniumcitrat sehr geeignet; die Methode von Chancel sei neben Thonerde und Eisenoxyd nicht zu gebrauchen.

A. Rümpler (1) macht darauf aufmerksam, dafs in den durch Aufschliefsen eisen- oder thonerdehaltender Phosphorite erhaltenen *Superphosphaten* sehr häufig ein lösliches saures Eisen- oder Aluminiumphosphat von der Zusammensetzung :



$$Fe_2O_6[PO(OH)_2]_6 \quad \text{oder} \quad Al_2O_6[PO.(OH)_2]_6$$

enthalten sei, welches sich beim Behandeln mit viel Wasser unter Abscheidung von neutralem Phosphat $Me_2O_6(PO)_2$ zerlege, so dafs bei der Bestimmung der „löslichen" Phosphorsäure zu niedrige Resultate erhalten werden, die um so niedriger seien, je mehr Wasser man zur Digestion verwende. Er hat ausgedehnte Versuche in dieser Richtung angestellt, und kommt dabei zu dem Resultat, dafs man, um aus Superphosphaten die gröfste Menge Phosphorsäure zu extrahiren, dieselben mit möglichst wenig Wasser auslauge, und nicht, wie es gewöhnlich geschehe, eine bestimmte Menge Superphosphat mit Wasser auf 1 l auffülle und von dieser Lösung einen aliquoten Theil zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure verwende. Den Einwand, dafs sich bei der Verwendung der Superphosphate gleichfalls das unlösliche Eisenphosphat bilde, so dafs bei ihrer Werthbestimmung nur die löslich bleibende Phosphorsäure in Betracht kommen dürfe, glaubt Er durch die Thatsache widerlegen zu können, dafs auch die lösliche Phosphorsäure durch Bildung von Calciumphosphat im Boden schliefslich unlöslich werde, das fein vertheilte, im Ackerboden gebildete unlösliche Eisenphosphat wohl aber eben so gut von der Bodenflüssigkeit wieder gelöst und den Pflanzen assimilirbar gemacht werde, wie der im Boden sich bildende dreibasisch-phosphorsaure Kalk. Schliefslich theilt Er noch mit, dafs man zur Bestimmung der sogenannten „zurück-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 151.

gegangenen" Phosphorsäure eine Lösung von oxals. Ammoniak verwenden kann.

E. Reichardt (1) schlägt folgende Methode vor zur *Trennung von Phosphorsäure und Uranoxyd,* resp. zur Aufbereitung der bei Phosphorsäuretitrationen erhaltenen Uranrückstände. Man löst die Rückstände in roher Salzsäure unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat, zu der Lösung fügt man Soda, bis beim Erwärmen eine klare Lösung erhalten wird, in der etwa vorhandenes Eisen in Flocken schwimmt. Man filtrirt, schlägt die Phosphorsäure durch das gewöhnliche Magnesiumgemisch nieder. Das Filtrat wird mit Salzsäure schwach angesäuert, endlich durch Ammoniak das Uranoxyd gefällt, welches nun wieder direct in Acetat verwandelt werden kann. — Derselbe (2) verarbeitet die *Molybdänrückstände,* indem Er sie in Soda löst, wenn nöthig filtrirt, die Phosphorsäure durch Magnesiummischung beseitigt und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Salpetersäure zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Wasser auslaugt. Oder Er sättigt die Lösung in Soda mit Schwefelwasserstoff, scheidet durch Salzsäure das Schwefelmolybdän ab und oxydirt dieses nach gehörigem Auswaschen durch Salpetersäure zu Molybdänsäure, die zweckmäfsig zur vollständigen Reinigung in das Ammoniumsalz verwandelt wird.

J. W. Gatehouse (3) hat das Verfahren von Fleitmann (4), geringe Mengen *Arsen* neben *Antimon* nachzuweisen, folgendermafsen modificirt. Er bringt die zu untersuchende Lösung in ein langes Reagirrohr, fügt ein erbsengrofses Stück Natronhydrat und ein kleines Stückchen Aluminium hinzu und bedeckt die Oeffnung des Glases mit einem Stück Filtrirpapier, welches mit Silberlösung angefeuchtet wurde. Wirkt das Natronhydrat in der Kälte nicht auf das Aluminium ein, so wird schwach erwärmt und einige Zeit bei Seite gestellt. Die geringste Spur von Arsen giebt sich durch eine Schwärzung des Papiers zu

(1) Arch. Pharm. [3] **3**, 232. — (2) Arch. Pharm. [3] **3**, 234. Beide Abhandlungen finden sich Chem. Centr. 1873, 356. — (3) Chem. News **27**, 189; Zeitschr. anal. Chem. 1873, 312. — (4) Jahresber. f. 1850, 601; vgl. auch Hager, Jahresber. f. 1872, 901.

erkennen, während Antimon allein keine Reaction zeigt. Ist die Arsenmenge etwas bedeutender, so nimmt die ganze Lösung eine dunkelbraune Farbe an und an der Röhre hinterbleibt ein Fleck von ausgeschiedenem Arsen. Bei Antimon allein bleibt die Lösung farblos, es scheiden sich wenige schwarze Flocken aus, welche sich sehr schnell zu einem schweren schwarzen Niederschlag zu Boden setzen.

L. F. Wood (1) wendet bei der Bestimmung des *Arsens* als arsensaure Ammoniakmagnesia eine Lösung von Magnesiumchlorid in 85 Proc. Alkohol an. Er findet ferner, dafs der Niederschlag bei Abwesenheit des Filters und nach Zusatz von Salpetersäure ohne Verlust geglüht werden kann.

H. Fleck (2) hat in der Luft eines Zimmers, in welchem Schweinfurter Grün als Anstrich der Wandfläche oder als Tapete benutzt wurde, die Gegenwart von *Arsenwasserstoff* nachgewiesen.

In den „Chemical News" wird darauf aufmerksam gemacht (3), dafs die Bestimmung des *Kohlegehaltes in Thierkohle* durch vollständiges Verbrennen, Befeuchten der Asche mit Ammoniumcarbonat, nochmaliges schwaches Glühen und Wiegen zu hohe Zahlen liefert. Richtiger scheinen die Resultate zu sein, die man erhält, wenn man der Kohle mit Salzsäure alles darin Lösliche entzieht und erst den gewogenen Rückstand verascht.

T. L. Patterson (4) giebt an, dafs diese Differenz in den Resultaten der beiden Methoden bedingt sei durch einen Gehalt der Thierkohle an organischer Substanz, die zum gröfsten Theile in Salzsäure löslich sei und deren Menge etwa 4 Proc. betrage. Zur Analyse dürfe die Kohle beim Trocknen nie höher als auf 100° C. erhitzt werden, bei höherer Temperatur entweiche mit dem Wasser auch etwas von der organischen Substanz. — Alex. S. Wilson (5) aber zeigte durch directe Versuche, dafs in der Kohle nur Spuren von solchen organischen Substanzen enthalten seien, dafs es aber niemals gelinge, bei 100° alles Wasser aus

(1) Sill. Am. J. [3] 6, 368. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 124 aus Zeitschr. f. Biologie 9, 444. — (3) Chem. News 27, 104. — (4) Chem. News 27, 111. — (5) Chem. News 27, 225.

der Kohle auszutreiben. Erst bei 260° C. verliert die Kohle ihren ganzen Wassergehalt. Nach Wilson also liegt der Grund für die obige Differenz in dem unrichtigen Bestimmen des Wassergehaltes der Thierkohle. — Auch J. M. Milne (1) bestätigt die Angaben von Wilson. Eine Temperatur von 100° reicht nicht aus, um alles Wasser auszutreiben, selbst bei 160 bis 180°, wie Fresenius vorschreibt, giebt die Kohle noch nicht ihren ganzen Wassergehalt ab. Zu diesem Zwecke ist eine Temperatur von 260° nöthig. Bei dieser Temperatur aber verliert die Kohle auch nicht unbedeutende Mengen anderer Substanzen, so dafs es geboten erscheint, das Wasser in einer Chlorcalciumröhre aufzufangen und direct zu wiegen.

J. B. Schober (2) bestimmt den *Werth von Knochenkohle*, indem Er dieselbe auf eine Lösung von Indigo von bekanntem Gehalte einwirken läfst und die nicht absorbirte Menge des Farbstoffes mit Hülfe einer Lösung von Kaliumpermanganat bestimmt. Die Indigolösung enthält 6 g im Liter, die Lösung von Kaliumpermanganat 1 g im Liter. Beide werden aufeinander gestellt, so dafs man weifs, wie viel Indigo 1 cbcm Kaliumpermanganat entspricht. 1 g Knochenkohle wird sodann mit 50 cbcm der Indigolösung zusammen zum Sieden erhitzt und unter öfterem Umschütteln 24 Stunden damit in Berührung gelassen. Darauf wird filtrirt und in einem aliquoten Theile des Filtrates der Indigogehalt ermittelt.

J. Walz (3) findet durch Versuche, dafs der Wassergehalt im *Beinschwarz* durch einstündiges Erhitzen auf 120° oder durch vierundzwanzigstündiges Stehen im Exsiccator vollkommen ausgetrieben werden kann.

Joh. Stingl (4) hat sich überzeugt, dafs die beste Methode zur *Kohlenstoffbestimmung* im *Graphit* immer die nach Art der Elementaranalyse ist, da die Bestimmung aus dem Glühverluste

(1) Chem. News **28**, 13. — (2) N. Rep. Pharm. **22**, 257. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 227. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 391; Chem. News **27**, 264; Dingl. pol. J. **208**, 225.

stets Fehler mit sich bringt, wenn die Graphite kohlens. Kalk, Schwefeleisen und Eisenoxydhydrat enthalten.

Ch. H. Piesse (1) beschreibt eine Methode zur Bestimmung des *Kohlenstoffs* im *Roheisen*. Das fein vertheilte Roheisen wird mit der 10fachen Menge einer Lösung von Kupferchlorid, durch Lösen von 500 g Kupferchlorid in 900 cbcm gesättigter Kochsalzlösung, 50 cbcm Salzsäure von 1·16 spec. Gew. und 50 cbcm Wasser bereitet, übergossen und zwei bis drei Stunden an einem warmen Ort stehen gelassen. Nach dieser Zeit, während der sich der gröfste Theil des Eisens gelöst, der Kohlenstoff und etwas metallisches Kupfer abgeschieden hat, wird die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit vorsichtig auf ein Filter decantirt und dem Rückstand aufs Neue von der Kupferchloridlösung hinzugefügt. Nach kurzem Stehen wird die Flüssigkeit in derselben Weise filtrirt und der Zusatz von Kupferchlorid so lange wiederholt, als noch Eisen ungelöst zurückbleibt. Der kohlehaltende Rückstand wird dann vollends auf das Filter gebracht und mit Kochsalzlösung so lange ausgewaschen, als noch Eisen oder Kupfer im Filtrat nachgewiesen werden kann. Die Kochsalzlösung wird hierauf durch destillirtes Wasser verdrängt, das Filter mit kochender concentrirter Salzsäure übergossen, um etwa zurückgebliebenes Eisen zu entfernen, dann mit kochendem destillirtem Wasser vollkommen ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Es empfiehlt sich, die Kupferchloridlösung vorher an einem gebundenen, Kohlenstoff enthaltenden Roheisen zu prüfen, ob Kohlenwasserstoffe entwickelt werden. Ist diefs der Fall, so ist die Kupferchloridlösung zu sauer, was einem Gehalt des Kupferchlorids an freier Salzsäure zuzuschreiben ist. Es ist dann nöthig das Kupferchlorid auf dem Wasserbade zu trocknen und damit eine zweite Lösung zu bereiten, welche an der Stelle der 50 cbcm Salzsäure 50 cbcm Wasser enthält. Durch Mischen der beiden Lösungen erhält man dann eine Kupferchloridlösung von der richtigen Zusammensetzung. — Das Filter besteht aus

(1) Chem. News **28**, 198.

einem gewöhnlichen Glastrichter, in welchen eine kreisrunde Scheibe von Glas oder Porcellan und 2 bis 3 cm Durchmesser horizontal eingesetzt ist. Dieselbe wird mit einer 2 bis 3 cm dicken Schicht von feinem und mit Kochsalzlösung gut befeuchtetem Asbest bedeckt. Wenn die Kohle auf dem Filter vollkommen trocken ist, so wird der Trichter über einem Kupferoxyd enthaltenden Porcellanmörser umgedreht und die Scheibe sammt Asbest und Kohle durch einen Platindraht in das Kupferoxyd hinabgestofsen, die Scheibe und Trichter durch Abreiben mit reinem Asbest vollkommen von anhaftenden Kohletheilchen gereinigt und der Kohlenstoff nach dem innigen Mengen mit Kupferoxyd in eine Verbrennungsröhre gefüllt und nach Art der Elementaranalyse bestimmt.

G. S. Packer (1) hat die von Elliot (2) angegebene *Kohlenstoff*bestimmung im *Gufseisen* in der Weise modificirt, dafs Er 2·5 g des Eisens mit 50 bis 60 cbcm Kupfervitriollösung (1 : 5) behandelt, bis das Eisen vollständig gelöst ist, und nun unter Zusatz von 25 cbcm Kupferchlorür (1 : 2) und 50 cbcm starker Salzsäure das Kupfer löst und den Kohlenstoff auf einem Asbestfilter sammelt. Der Asbest und die Kohle wird hierauf in eine 200 cbcm fassende Flasche gebracht, mit 3 g Chromsäure und sehr wenig Wasser versetzt und nun durch eine Trichterröhre 40 cbcm Schwefelsäure einfliefsen gelassen; die beim Erwärmen sich entwickelnden Gase werden zum Trocknen durch Schwefelsäure geleitet und in einem gewogenen und mit Kalilauge gefüllten Kugelapparate aufgefangen.

A. Houzeau (3) bestimmt die *Kohlensäure volumetrisch* in der Weise, dafs Er sie von einer mit Zinkoxyd versetzten titrirten Natronlösung absorbiren läfst, hernach das gebildete kohlens. Salz durch Chlorbaryum in unlöslichen Zustand versetzt und das frei gebliebene Natron mit titrirter Schwefelsäure alkalimetrisch bestimmt. Die Differenz des vor und nach der Absorption

(1) Chem. News **28**, 282. — (2) Jahresber. f 1869, 877. — (3) Compt. rend. **76**, 778; Dingl. pol. J. **208**, 149.

gefundenen Titers der Natronlauge giebt die absorbirte Menge Kohlensäure an. Der Zusatz von Zinkoxyd geschieht deshalb, um durch einen entstehenden Niederschlag die Bildung von Bicarbonat anzuzeigen.

K. Calmberg (1) führt an, dafs man bei der Prüfung einiger Oxyde, wie Magnesia und Zinkoxyd, auf *Kohlensäure* häufig in den Fehler verfällt, die auf Zusatz von Flüssigkeit sich entwickelnden Luftbasen für Kohlensäure zu halten.

H. Kämmerer (2) empfiehlt zur Nachweisung des *Bors*, die zu untersuchende Substanz in einem Reagirrohr innig mit Flufsspath und Sand oder Glaspulver zu mengen und mit concentrirter Schwefelsäure zu übergiefsen und die entweichenden Gase durch ein in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr in die nicht leuchtende Bunsen'sche Flamme zu leiten, um an der grünen Färbung die Gegenwart von Fluorbor zu erkennen.

Bidaut (3) empfiehlt als äufserst empfindliches Erkennungsmittel der *Borsäure*, die Grünfärbung der Bunsen'schen Flamme durch dieselbe.

Flight und N. Story Maskelyne (4) haben Ihre Destillationsmethode zur Bestimmung der *Kieselsäure* näher beschrieben. Zur Ausführung derselben benutzen Sie eine Platinretorte von 30 cbcm Inhalt, in deren Hals vermittelst eines tubulirten Platinstopfens eine bis auf den Boden der Retorte reichende Röhre, welche oberhalb des Tubulus mit einer engeren seitlichen, zum Einleiten von Wasserstoff dienenden Röhre versehen ist, eingefügt ist, und welche mit einem Platinstopfen oder einem Platintrichter geschlossen werden kann. Aus der Retorte selbst tritt oben unterhalb ihres Halses ein seitliches Abzugsrohr aus, das in ein rechtwinkelig gebogenes Platinrohr, dessen verticaler Schenkel sich zum Cylinder erweitert und bis auf den Boden eines Reagensrohres reicht, sehr gut pafst. Das Reagensrohr, in dem er mittelst eines Korks befestigt ist, fafst bei gehöriger

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **22**, 292. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 376. — (3) Compt. rend. **76**, 489. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1414.

Füllung 7·5 cbcm Ammoniaklösung von 0·88 spec. Gew. Das abgewogene Mineral wird in die Retorte eingeführt und der tubulirte Platinstopfen mittelst Kautschukfirniſs und Kautschuk befestigt, worauf man einen Trichter voll von 32 procentiger sehr reiner Fluſssäure einflieſsen läſst, den Trichter entfernt und die Oeffnung verschlieſst. Die Retorte wird nun unter Hindurchleiten von Wasserstoff und Luft zwei Stunden lang im Wasserbade digerirt, was zum Gelingen der Operation unerläſslich ist und wobei das Mineral zersetzt wird, aber nur eine Spur Fluorsilicium überdestillirt. Erst beim stärkeren Erhitzen im Paraffinbad auf 132° beginnt das Fluorsilicium überzugehen und nach 5 bis 10 Minuten ist die Operation beendigt. Man wiederholt dann dieselbe Operation mit frischer Fluſssäure und Ammoniaklösung, um zu sehen, ob sie vollständig vor sich gegangen ist. Die Ammoniaklösungen werden in einer Platinschale verdunstet, wobei die Kieselsäure sich löst, die erkaltete Lösung des Kieselfluorammoniums mit Chlorkalium und der nöthigen Menge absoluten Alkohols gefällt und als Kieselfluorkalium gewogen. Ein Vortheil dieser Methode beruht darin, daſs das Kieselfluorkalium viermal so viel wiegt, als die entsprechende Kieselsäure, was bei siliciumarmen Mineralien von Bedeutung ist. Zum Gelingen der Operation ist die zweistündige Digestion auf dem Wasserbade unerläſslich, auch hat man noch zu merken, daſs durch Zusatz von Schwefelsäure die Destillation des Fluorsiliciums verzögert wird.

F. Mohr (1) bestimmt das *Kalium*, indem Er den Kaliumplatinchloridniederschlag mit der doppelten Menge oxals. Natrons mengt, bis zum Schmelzen erhitzt und nach dem Auslaugen und Neutralisiren mit Essigsäure mit Zehntelssilberlösung titrirt.

R. H. Loughridge (2) schlägt vor, zur Trennung des *Kalis* von einem groſsen Ueberschuſs von *Natronsalzen*, die salpetersauren Salze der beiden Alkalien durch Versetzen mit Oxalsäure und Verdampfen bei 100° in saure oxals. Salze überzuführen

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 137. — (2) Am. Chemist (1873) 3, 369.

und daraus durch Behandlung mit wenig Wasser das lösliche Kaliumoxalat von dem viel schwerer löslichen Natriumoxalat abzuscheiden. Man erhält so alles Kaliumsalz in Lösung neben verhältnifsmäfsig wenig Natriumsalz und kann es jetzt durch Ueberführung in das Platinchloriddoppelsalz genau bestimmen. Auch zur Darstellung von reinem *kohlens. Natron* läfst sich die Unlöslichkeit des Natriumbioxalats mit Vortheil verwenden.

H. Joulie (1) führt die Werthbestimmung der *salpeters. Alkalien* in der Weise aus, dafs Er dieselben durch Glühen mit Salmiak in Chloride verwandelt und das Chlor vor und nach dieser Operation durch Titriren mit salpeters. Silber und chroms. Kali bestimmt. Die Differenz zwischen beiden Bestimmungen giebt die Menge des für Salpetersäure eingetretenen Chlors an, und durch Multiplication dieser Zahl mit 1·52 läfst sich die in dem geprüften Nitrat enthaltene Salpetersäure erfahren. Beim Probiren von *Natronsalpeter* mufs das Gewicht der geglühten Masse der Zahl sehr nahe kommen, welche man erhält, wenn man die Gesammtmenge des gefundenen Chlors in Chlornatrium verwandelt. Ist es um mehr als 0·5 oder 0·75 Proc. gröfser als diese Zahl, so hat man Veranlassung, die fremden Bestandtheile quantitativ zu bestimmen. — Bei der Prüfung von *Kalisalpeter* mufs das ursprünglich vorhandene Chlor als Chlornatrium und das der Salpetersäure entsprechende Chlor als Chlorkalium berechnet gleichfalls eine Zahl geben, welche etwas kleiner als das Gewicht der geglühten Masse ist. Ist sie dem letzteren gleich oder gröfser, so hat man die Gegenwart von Natronsalpeter anzunehmen und eine quantitative Bestimmung des Kalis auszuführen.

E. Luck (2) bespricht die von Heeren (3) angegebenen Bestimmungsmethoden der Korndichtigkeit des *Schiefspulvers*.

L. Smith (4) führt die *schwefels. Alkalien* in *kohlens. Salze* über, indem Er das Sulfat in kohlensäurehaltigem Wasser löst

(1) Compt. rend. 76, 280; Dingl. pol. J. 208, 62. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 188. — (3) Jahresber. f. 1866, 858. — (4) Am. Chemist 1873, 3, 241; Chem. News 27, 316.

59*

und mit etwa dem $1^{1}/_{2}$ Gewicht mit etwas Wasser zu einem dicken Brei angeriebenen Baryumcarbonat versetzt, das Gemenge längere Zeit tüchtig schüttelt und schliefslich bis zum Siedepunkt erwärmt, wonach im Filtrat nur kohlens. Alkalien vorhanden sind. Zur Ueberführung der schwefels. Alkalien in *Tartrate, Oxalate* u. s. w. erhitzt Er die alkalischen Sulfate mit kohlens. Baryt und Wasser in einer Porcellanschale und fügt nach und nach die nöthige Quantität Weinsäure oder Oxalsäure hinzu.

F. A. Flückiger (1) bespricht die Vorschriften der Pharmacopoea Helvetica zur Erkennung von Verunreinigungen im *Jodkalium,* besonders eines Gehaltes an Chlor und Bromkalium und meint, dafs man auch die Prüfung auf *Cyankalium* nicht ganz aufser Acht lassen dürfe, da durch Einäschern der stickstoffhaltigen Algen offenbar die Bedingungen zur Bildung von Cyankalium oder Cyannatrium vorhanden seien.

Koster (2) prüft das officinelle *Jodkalium* auf einen *Chlorkalium*gehalt so, dafs Er die Lösung desselben mit etwas Ammoniak versetzt und nun Silbernitrat in kleinem Ueberschufs hinzusetzt, filtrirt und im Filtrat das Chlorsilber durch Salpetersäure abscheidet.

O. Hesse (3) macht darauf aufmerksam, dafs die Verschrift der Pharm. Germ. zur Nachweisung des *Jodkaliums* im *Bromkalium,* dasselbe mit wenig rauchender Salpetersäure zu versetzen und mit Chloroform zu schütteln, in den Fällen, wo gröfsere Mengen Jodkalium vorhanden sind, ungenügend ist, da leicht das noch unveränderte Jodkalium das Jod in Lösung hält, wodurch das Chloroform nicht gefärbt wird. Er schlägt daher vor, das schon von Bouis angewandte Eisenchlorid zum Freimachen des Jods, das im Ueberschufs zugesetzt werden kann, ohne Bromkalium zu zersetzen, oder die von Lambert (4) angegebene Methode, welche sich auf das verschiedene Verhalten der beiden Salze zu übermangans. Kalium gründet, zu verwenden.

(1) N. Rep. Pharm. **22**, 68. — (2) Arch. Pharm. [3] **2**, 230. — (3) N. Jahrb. Pharm. **40**, 75. — (4) Jahresber. f. 1869, 856.

A. E. Tanner (1) wendet zur Prüfung des *Jodkaliums* auf einen Gehalt an *Bromkalium* die von Personne (2) angegebene Methode, dasselbe durch Quecksilberchlorid zu fällen, mit der Modification an, dafs Er eine titrirte Lösung von Quecksilberchlorid so lange zu der Jodkaliumlösung hinzusetzt, als der Niederschlag noch verschwindet. Entsteht ein bleibender Niederschlag, so ist gerade die Hälte des Jodkaliums durch das Quecksilberchlorid zersetzt. Er hält diese Art der Bestimmung, welche mit der Liebig'schen Methode die Blausäure zu titriren im Princip übereinstimmt, für genauer und leichter ausführbar, als wenn man das Jodkalium vollkommen durch Quecksilberchlorid zersetzt. Zum Gelingen der Operation ist nöthig, dafs das Jodkalium frei von jods. und kohlens. Kali und Chlorkalium sei.

H. Kämmerer (3) empfiehlt zur qualitativen Trennung des *Baryums* von *Strontium* und *Calcium*, die durch kohlens. Ammoniak gefällten Carbonate in Essigsäure zu lösen und das Baryum durch neutrales chroms. Kali auszufällen, was unter diesen Bedingungen vollständig gelingt.

J. R. M. Isby (4) benutzt, um den *oxals. Kalk* geradezu in *kohlens. Kalk* ohne gleichzeitige Bildung von Aetzkalk überzuführen, ein Luftbad, bestehend aus einem gufseisernen cylinderförmigen Gefäfs mit dicken Wänden, welches mit einem Deckel von demselben Material verschlossen werden kann. Der Tiegel mit dem oxals. Kalk wird in das Innere des Cylinders auf einen Porcellanscherben gestellt, der Deckel aufgelegt und nun das Ganze so lange erhitzt, bis einige Stückchen reines Zink, welche in kleinen Vertiefungen des Deckels angebracht sind, geschmolzen sind. Die Zersetzung ist dann vollständig eingetreten.

Fr. Mohr (5) hat beobachtet, dafs bei der Fällung von *Magnesiasalz* mit phosphors. Natronammoniak sogleich der krystallinische Niederschlag des Magnesiadoppelsalzes entsteht. — Auch W. Gibbs (6) findet es vortheilhafter und genauer, zur

(1) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 1033. — (2) Jahresber. f. 1863, 696. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 375. — (4) Chem. News **28**, 270. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 36. — (6) Chem. News **28**, 51.

Bestimmung des Magnesiums Phosphorsalz als Fällungsmittel anzuwenden, die Fällung aus der heifsen concentrirten Lösung vorzunehmen und erst nach dem Erkalten Ammoniak hinzuzusetzen. Mit gleichem Vortheil soll sich diese Methode auch zur Fällung des *Mangans* aus heifsen Lösungen verwenden lassen.

E. Mc. Ivor (1) bestätigt diese Resultate.

Reinmann's Färberzeitung (2) schlägt zur raschen Erkennung von *freier Schwefelsäure in der schwefels. Thonerde* vor, das gepulverte Salz in Alkohol einzurühren. Die letztere ist darin unlöslich, während die Schwefelsäure in den Alkohol übergeht und durch ihre saure Reaction nachzuweisen oder durch Titriren zu bestimmen ist. Auch giebt reine schwefelsaure Thonerde mit Blauholzabkochung eine dunkelviolette, eine Schwefelsäure haltende dagegen eine braune Färbung.

F. Maxwell Lyte (3) trennt die *Thonerde* von *Eisenoxyd* durch eine kochende Lösung von Barythydrat. Im Niederschlag wird das Eisen durch Lösen in Schwefelsäure, Reduciren mit Zink und Titriren mit Chamäleonlösung bestimmt; im Filtrat wird nach Entfernung des Baryts durch Schwefelsäure die Thonerde durch Ammoniak gefällt.

Alex. Esilman (4) benutzt zur Bestimmung der *Thonerde und des Eisens in Phosphaten* die Thatsache, dafs bei Gegenwart von überschüssiger Phosphorsäure die Thonerde durch einen Ueberschufs von unterschwefligs. Natron und Essigsäure beim Kochen vollständig ausgefällt wird. Der Niederschlag, welchem Schwefel beigemengt ist, wird gewaschen und geglüht, wobei reine phosphorsaure Thonerde $Al_4P_2O_8$ zurückbleibt. Der Umstand, dafs stets Spuren von Eisen mit niederfallen, soll auf die Genauigkeit des Resultats ohne erheblichen Einflufs sein. Das Eisen kann in dem Filtrat nach Zersetzung des unterschwefligs. Natrons durch Kochen mit Salzsäure durch Titriren bestimmt werden. Besser wendet man jedoch zu diesem Zweck

(1) Chem. News **28**, 69. — (2) Dingl. pol. J. **208**, 235 aus Reinmann's Färberzeitung 1873, Nr. 11. — (3) Chem. News **28**, 324. — (4) Chem. News **28**, 208.

eine besondere Probe an. Zur Reduction des Eisenoxyds wendet Er mit Vortheil Schwefelammonium an, indem Er den Ueberschufs mit Salzsäure zersetzt und den Schwefelwasserstoff durch Kochen entfernt.

J. M. Crafts (1) findet, dafs die einzige Ursache der Ungenauigkeit, welche die Methode der volumetrischen Bestimmung des *Eisens* mittelst Natriumhyposulfit besitzt, in der zersetzenden Wirkung beruht, welche die freie Säure der Eisenlösung auf das unterschwefligs. Natron ausübt. Sucht man daher den Ueberschufs der Säure bis zu dem Punkte zu vermindern, wo ihre störende Wirkung aufhört, so soll man so genaue Resultate erhalten, als man sie von einer volumetrischen Methode erwarten kann. Zur Ausführung der Analyse hat man zwei Lösungen nothwendig. I. Eine Zwanzigstel-Normalhyposulfitlösung (2), welche man sich durch Auflösung von 12·4 g lufttrockenen unterschwefligs. Natrons in 1 l Wasser bereitet, und II. eine möglichst neutrale Zwanzigstel-Normaleisenchloridlösung, welche zur genauen Titerstellung der unterschwefligs. sauren Natronlösung dient und die am Besten durch Auflösung der entsprechenden Menge Eisen von bekanntem Kohlenstoffgehalt in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure und Abdampfen, bis ein herausgenommener Tropfen sich eben noch ganz klar in Wasser löst, dargestellt wird. Zur Bestimmung des Eisens in seinen Erzen wird das feingepulverte Erz mit starker Salzsäure digerirt, durch Zusatz von etwas Salpetersäure in Oxyd übergeführt und die Lösung durch Abdampfen oder Sättigen mit kohlens. Natron von überschüssiger Säure befreit. Man verwendet zweckmäfsig zu jeder Analyse 1·4 g Erz, und verdünnt die Lösung auf $^{1}/_{2}$ l. Die Anzahl der verbrauchten cbcm Natronhyposulfitlösung, welche 100 cbcm der Eisenlösung entsprechen, drückt dann die procentische Menge metallischen Eisens in dem Minerale aus. Die erste Titration dient zur approximativen Bestimmung der

(1) Dingl. pol. J. 210, 16; Bull. soc. chim. [2] 20, 50. — (2) Concentrirtere Lösungen geben keine so guten Resultate.

nöthigen Menge von Hyposulfit, bei den folgenden Operationen nimmt man immer etwa 20 Proc. der Hyposulfitlösung mehr und titrirt den Ueberschufs mit Jod und Stärke auf die bekannte Weise zurück. Beträchtliche Mengen von Sulfaten, Phosphaten und im Allgemeinen alle Säuren, welche mit dem Eisen leicht Niederschläge bilden, bereiten dieser Methode einige Schwierigkeiten. Hervorgehoben verdient noch zu werden, dafs während der Titration von einem störenden Einflufs des atmosphärischen Sauerstoffs keine Rede ist.

Dingler's polyt. Journ. (1) empfiehlt zur *Bestimmung von Eisen in Hohofenschlacken,* die fein gepulverte Schlacke mit der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge Fluorammonium innig gemengt in einem Platintiegel unter allmählichem Zusatz von Schwefelsäure zuerst auf dem Wasserbade, hernach auf dem Sandbade so lange und so stark zu erhitzen, bis Säure zu verdampfen beginnt, dann Wasser hinzuzufügen und das gelöste Eisenoxydsulfat nach der Reduction mit Zink volumetrisch zu bestimmen.

A. Brunner (2) giebt eine colorimetrische Probe auf den *Mangangehalt* des *Roheisens, Stahls, der Erze* u. s. w. an, welche darauf beruht, dafs durch Schmelzen des manganhaltenden Körpers mit Kali- oder Natronhydrat das Mangan in grünes mangans. Kali übergeführt wird, dessen grüne Lösung mit einer unter gleichen Umständen bereiteten Normallösung von bekanntem Mangangehalt verglichen, beziehungsweise durch Wasserzusatz auf gleiche Färbung gebracht werden kann.

W. Gibbs (3) hat die Wöhler'sche Methode, das *Kobalt* aus seiner Lösung als Doppelcyanid (Kobaltidcyankalium) durch salpeters. Quecksilberoxyd zu fällen, in der Weise modificirt, dafs Er dasselbe aus heifser Lösung fällt und dann noch einige Minuten mit Quecksilberoxyd kocht, um alle freie Salpetersäure zu zerstören. Der körnige krystallinische, leicht auswaschbare Niederschlag wird nach dem Trocknen bei Zutritt der Luft

(1) Dingl. pol. J. **208**, 155 aus Engeenering and Mining Journ. März 1873, 152. — (2) Dingl. pol. J. **210**, 278 aus Oesterreich. Zeitschr. für Berg- u. Hüttenwesen 1873, Nr. 43. — (3) Chem. News **28**, 51.

geglüht und schliefslich im Wasserstoffstrom zu metallischem Kobalt reducirt.

R. Fresenius (1) theilt ein Verfahren zur Analyse *kobalt-* und *nickel*haltender Erze mit, auf welches, da es keine neuen Trennungsmethoden enthält, nur verwiesen werden kann. Neu ist darin nur die Trennung des *Kobalts* und *Nickels* von *Zink*, welches auf der Flüchtigkeit des Chlorzinks beruht, indem man die salzs. Lösung der Metalle mit genügend Salmiak versetzt und nach dem Trocknen vorsichtig erhitzt, bis aller Salmiak und damit alles Zink entfernt ist. Ein Verlust an Kobalt oder Nickel findet bei diesem Verfahren nicht statt.

Fr. C. Phillips (2) findet, dafs beim Aufschliefsen des *Chromeisensteins* mit Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr eine solche von 1·34 spec. Gewicht die besten Resultate giebt, und dafs die Trennung des Chroms von Zink, Mangan, Eisen und Thonerde durch Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure mittelst Bromwasser am vollständigsten gelingt.

H. Kämmerer (3) macht darauf aufmerksam, dafs sowohl *Chromoxyd*hydrat wie phosphors. Chromoxyd in Alkalien löslich sind, dafs aber beim Kochen nur Chromoxydhydrat ausfällt, während *Phosphorsäure* in dem alkalischen Filtrat enthalten ist, und dafs daher die Prüfung dieses Filtrats auf Phosphorsäure nie unterlassen werden solle.

W. Gibbs (4) hat bei Seinen Versuchen, Methoden zur Trennung des *Chroms* vom *Uran* aufzufinden, die gebräuchlichsten Bestimmungsmethoden dieser beiden Elemente einer näheren Prüfung unterworfen. Er findet, dafs man nach der Methode von Berzelius, die Chromsäure durch salpeters. Quecksilberoxydul zu fällen, besonders wenn man die Fällung in der Hitze und bei Anwendung völlig säurefreien Quecksilberoxydulnitrats (5)

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 66. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 189. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 375. — (4) Chem. News 28, 63. — (5) Die Vernachlässigung dieses letzteren Umstandes hat zu einer früheren unrichtigen Angabe, dafs heifse Lösungen zu vermeiden seien, Veranlassung gegeben. Jahresber. f. 1865, 710.

vornimmt, sehr genaue Resultate erhält; das gleiche ist auch bei der Fällung der Chromsäure als chroms. Baryt und Auswaschen derselben mit alkoholhaltigem Wasser der Fall. Weniger gute Resultate erhielt Er bei der Fällung der Chromsäure aus ihren Lösungen durch essigs. Blei, indem Er auf keine Weise das Hindurchgehen von Niederschlag durchs Filter verhindern konnte. Zur Trennung des Chroms von Uran, wenn beide als Säuren vorhanden sind, läfst sich die Fällung mit Quecksilberoxydulnitrat sehr gut anwenden, vorausgesetzt, dafs verhältnifsmäfsig geringe Quantitäten von Chlor oder Schwefelsäure, vor allem aber keine Säuren zugegen sind, welche wie die Phosphorsäure mit Quecksilberlösung unlösliche Salze geben, die beim Erhitzen nicht vollständig verflüchtigt werden. Bei Gegenwart von viel Salzsäure oder Schwefelsäure kann das folgende Verfahren angewandt werden. Die Lösung wird mit einem kleinen Ueberschufs von Natronlauge gekocht, der Niederschlag von Natronuranat abfiltrirt und mit heifsem, etwas Natronlauge haltendem Wasser ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und das Uran auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Das Filtrat, welches alles Chrom als chroms. Natron enthält, wird mit überschüssiger Salzsäure angesäuert und am zweckmäfsigsten durch salpetrigs. Kali oder Natron zu Chromoxyd reducirt und dann durch Ammoniak in bekannter Weise gefällt. Wenn Chrom und Uran als Oxyde in Lösung vorkommen, wird zu derselben ein kleiner Ueberschufs von Natronhydrat gesetzt und zum Kochen erhitzt, hierauf Bromwasser hinzugefügt und das entstandene chroms. Natron von dem aus urans. Natrium und etwas chroms. Uran bestehenden Niederschlag abfiltrirt. Der Niederschlag wird dann nach dem Auswaschen in Salpetersäure gelöst, die Lösung einige Minuten gekocht, um salpetrige Säure auszutreiben, mit salpeters. Quecksilberoxydul versetzt und stehen gelassen, bis die geringe Menge von chroms. Quecksilberoxydul sich abgesetzt hat. Nach dem Auswaschen wird dieses in demselben Tiegel geglüht, welcher das Chromoxyd enthält, das aus dem im Filtrat enthaltenen chroms. Natron auf die oben angegebene Weise erhalten wurde. —

Schliefslich sei noch erwähnt, dafs wiederholte Versuche, das Uran durch phosphors. Natron zu fällen und als Uranpyrophosphat zu wägen, keine befriedigenden Resultate gegeben haben.

E. Duvillier (1) bestimmt das *schwefels. Blei* im *chroms. Blei* (Chromgelb, Chromorange u. s. w.) des Handels in der Weise, dafs Er 1 Thl. Chromgelb mit 2 bis 3 Thl. Salpetersäure von 1·42 spec. Gew., 1 bis 2 Thl. Wasser und 1/4 Thl. Alkohol mischt und gelinde erwärmt. Durch vorsichtiges Abdampfen zur Trockne, um eine Zersetzung des salpeters. Chromoxyds zu vermeiden und Lösen in Wasser läfst sich das ungelöst zurückbleibende schwefels. Blei mit annähernder Sicherheit ermitteln.

G. C. Wittstein (2) glaubt, dafs dieses Verfahren an Genauigkeit zu wünschen übrig läfst, und giebt daher Methoden an, welche eine genauere Bestimmung des schwefels. Blei's und anderer Verfälschungsmittel des *Chromgelbs* wie des schwefels. Baryts, schwefels. Kalks und kohlens. Kalks gestatten. Er kocht das zu untersuchende Chromgelb mit überschüssiger Sodalösung eine halbe Stunde lang, wäscht den Rückstand gut aus und löst ihn in Essigsäure auf. In den vom ungelöst bleibenden schwefels. Baryt getrennten Filtrate fällt Er das Blei mit Schwefelwasserstoff, und wiegt das bei 100° getrocknete Schwefelblei, hierauf fällt Er den noch vorhandenen Baryt mit verdünnter Schwefelsäure, dann den Kalk durch oxals. Ammoniak. Die von dem Blei-, Baryt- und Kalkniederschlage getrennte alkalische Flüssigkeit wird mit Salzsäure stark übersättigt, die Schwefelsäure durch Chlorbaryum und hierauf die Chromsäure durch Abstumpfen der Säure mit Ammoniak, nöthigenfalls unter nochmaligem Zusatz von Chlorbaryum, ausgefällt.

A. Henninger (3) empfiehlt, wie Schott (4), das sogenannte *Polkapapier* zur Erkennung der Endreaction bei der *Zinktitrirung* mittelst Schwefelnatrium.

(1) Compt. rend. **76**, 1352; Dingl. pol. J. **209**, 316. — (2) Dingl. pol. J. **210**, 280. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 94; Bull. soc. chim. [2] **17**, 112. — (4) Jahresber. f. 1871, 931.

J. M. Merrick (1) nimmt die Priorität der Luckow-schen Methode (2), *Kupfer, Nickel* u. s. w. auf elektrolytischem Wege zu bestimmen, für sich in Anspruch.

Fr. Mohr (3) findet, daſs die Zersetzung des *Bleiglanzes* nach Storer (4) durch Salzsäure auch vor sich geht, wenn kein Zink vorhanden ist, und daſs man eine Abscheidung von metallischem Blei erreichen kann, auch wenn das Zink sich nicht in directer Berührung mit dem Schwefelblei befindet. Das Wägen des Blei's im metallischen Zustand hält Er für ungeeignet, besser empfiehlt sich die Bestimmung als schwefels. Blei, oder als oxals. Blei, das in überschüssiger Oxalsäure vollkommen unlöslich ist und mit Chamäleon titrirt werden kann.

J. Löwe (5) zieht, um eine genauere Bestimmung *des Blei's in schwefelhaltenden Erzen* zu ermöglichen, den beim Behandeln derselben mit Salpetersäure bleibenden, mehr oder weniger schwefels. Blei enthaltenden Rückstand noch mit einer Lösung von unterschwefligs. Natron aus, fällt das gelöste Bleisulfat mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium und führt das gefällte Schwefelblei in schwefels. Blei über. Die daraus ermittelte Bleimenge wird dann dem in der salpeters. Lösung befindlichen Hauptantheil des Blei's hinzugerechnet.

E. Jannettaz (6) hat die Beobachtung gemacht, daſs beim Zusammenreiben von *Bleiglanz* mit saurem schwefels. Kali eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwickelung eintritt, während andere schwefelhaltende Mineralien mit Ausnahme der Zinkblende eine solche Reaction nicht zeigen. Er schlägt deshalb das saure schwefels. Kali zur Erkennung von *Bleiglanz* in gemengten Erzen vor.

A. Mascazzini (7) berichtet über ein neues Verfahren, *Bleierze* zu probiren. Dasselbe besteht im Wesentlichen darin, das reine Erz direct mit Zink und Salzsäure zu reduciren und

(1) Am. Chemist 1873, **3**, 241 u. 453. — (2) Jahresber. f. 1872, 912. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 142. — (4) Jahresber. f. 1870, 1009. — (5) Dingl. pol. J. **209**, 139. — (6) Compt. rend. **77**, 838; Dingl. pol. J. **210**, 188. — (7) Dingl. pol. J. **207**, 46.

das ausgewaschene Blei mit einem passenden Flufsmittel zusammenzuschmelzen, die unreinen, Zinkblende, Kupfer- und Eisenkies haltenden Erze dagegen vorher durch allmähliches Erhitzen mit schwefels. Ammoniak bis zur Rothgluth in Sulfate überzuführen. Bei nachheriger Behandlung mit Schwefelsäure und Salzsäure bleibt nur das Blei als Sulfat, das Silber als Chlorid zurück, welche auf die angegebene Weise durch Zink reducirt und zusammengeschmolzen werden. Als Flufsmittel beim Zusammenschmelzen des Bleischwammes empfiehlt Er das von Plattner angegebene : 13 Th. kohlens. Kali, 10 Th. kohlens. Natron, 5 Th. geschmolzenen Borax und 5 Th. trockene Stärke. Dasselbe Verfahren kann auch zur Probe der gold- und silberreichen Erze, sowie mit einigen Modificationen zur Bestimmung von Antimon-, Zinn- und Kupfererzen angewandt werden.

W. C. May (1) wendet zur Bestimmung und Trennung des *Bleies* vom *Kupfer* das Verhalten des ersteren an, durch den galvanischen Strom an der positiven Elektrode als Bleihyperoxyd niedergeschlagen zu werden.

A. Vogel (2) hält für die sicherste Trennungsmethode des *Wismuths* vom *Blei* die Fällung des letzteren durch Schwefelsäure im Ueberschufs. Man dampft zur Trockne ein, übergiefst wieder mit Schwefelsäure, verdünnt nach mehrstündiger Einwirkung mit Wasser und filtrirt unter Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure.

Buisson und Ferray (3) theilen eine mafsanalytische Bestimmung des *Wismuths* mit. Dieselbe beruht auf der vollständigen Fällbarkeit des Wismuths in essigs. Lösung durch Jodsäure als neutrales Wismuthjodat $Bi(JO_3)_3$. Das basisch-salpeters. Wismuthoxyd, welches hauptsächlich in Betracht kommt, wird zunächst in einigen Tropfen Salpetersäure gelöst, vorsichtig mit Wasser verdünnt und mit Natriumdicarbonat versetzt, bis gerade ein schwacher bleibender Niederschlag entsteht;

(1) Sill. Am. J. [3] [illegible], 255. — (2) N. Rep. Pharm. [illegible], 474. — (3) Monit. scientif. [3] [illegible], 900.

derselbe wird dann in überschüssiger Essigsäure aufgelöst und die Lösung mit einem Ueberschufs titrirter Jodsäurelösung (30 g krystallisirte Jodsäure in 1 l Wasser) versetzt, das Ganze auf 250 cbcm verdünnt, gut durchgeschüttelt und hierauf durch ein trockenes Filter filtrirt. In 100 cbcm des klaren Filtrats wird die überschüssig zugesetzte Jodsäure durch Freimachen von Jod mittelst verdünnter Schwefelsäure und Jodkaliumlösung und Titriren desselben mit unterschwefligs. Natron ermittelt. Die Differenz zwischen der angewandten und nach der Fällung noch unverändert enthaltenen Jodsäuremenge ergiebt die gebildete Menge Wismuthjodat, woraus sich dann leicht das Wismuth berechnen läfst. Das Wismuthoxychlorid kann auf diese Weise, weil in Essigsäure unlöslich, nicht bestimmt werden; aus diesem Grunde müssen auch die anzuwendenden Reagentien frei von Chlor sein. Ist das basische Wismuthnitrat mit Blei- und Barytsalzen verfälscht, so sind diese vorher durch ein schwefels. Salz zu entfernen, Zinn- und Antimonverbindungen werden durch die Behandlung mit Salpetersäure eliminirt.

P. Hart (1) versetzt zur Prüfung der *Zinnerze* ein bestimmtes Gewicht des Erzes mit seinem 4fachen Gewichte geschmolzenen Cyankaliums in einer Porcellanschale und erhitzt. Nach 15 bis 20 Minuten sind die Oxyde des Zinns und Eisens vollständig reducirt und am Boden der Schale in schwammigem Zustande vereinigt. Man giefst die Schmelze auf eine Platte aus und löst den nach dem Behandeln mit Wasser verbleibenden Rückstand in Salzsäure, fällt aus dieser Lösung das Zinn durch Zink, löst es wieder in Salzsäure und titrirt es mit chroms. Kali bei Gegenwart von Jodkaliumkleister.

V. Roussel (2) bestimmt die *Titansäure* in Silicaten, indem Er das gepulverte Mineral mit dem 3fachen Gewicht kohlens. Natrons schmilzt, mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser

(1) Chem. News 27, 183; Bull. soc. chim. [2] 20, 176; Dingl. pol. J. 210, 394. — (2) Compt. rend. 77, 1102.

behandelt, zur Trockne dampft und wieder in verdünnter Salzsäure aufnimmt. Die abfiltrirte und geglühte Kieselsäure wird hierauf 12 bis 18 Stunden mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, nach dem Erkalten mit einem großen Ueberschuß Wasser versetzt und abfiltrirt. Man wiederholt diese Operation und fällt in den vereinigten Lösungen die Titansäure durch Ammoniak. Um in der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung, welche gleichfalls noch Titansäure enthält, diese zu bestimmen, wird die Flüssigkeit mit schwefels. Natron, schwefliger Säure und unterschwefels. Natron gekocht und der Niederschlag, der aus Schwefel, Thonerde und Titansäure besteht, abfiltrirt, zur Entfernung des Schwefels geglüht und der Rückstand mit conc. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr digerirt, um die Thonerde zu entfernen.

W. Bettel (1) bestimmt die *Titansäure*, indem Er das fein gepulverte Erz mit saurem schwefels. Kali bei langsam bis zur Rothgluth steigender Hitze im Platintiegel zusammenschmilzt, bis die Masse ruhig fließt, nach dem Erkalten die Masse mit nicht zu viel Wasser digerirt, die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirt, mit Wasser verdünnt, schweflige Säure hinzusetzt bis alles Eisen reducirt ist und nun 6 Stunden lang unter Ersatz des verdampften Wassers kocht, wonach die ausgeschiedene Titansäure filtrirt, geglüht und gewogen wird.

O. Maschke (2) führt die von Schönn (3) angegebene Reaction zur Erkennung kleiner Mengen von *Molybdänsäure* in folgender Weise aus. Man tupft etwas concentrirte Schwefelsäure auf ein muldenförmiges gelegenes Platinblech und bringt eine kleine Menge der zerriebenen Substanz in die Schwefelsäure und erhitzt bis zum lebhaften Dampfen, läßt erkalten und haucht wiederholt auf das Platinblech, wodurch bei Gegenwart von Molybdänsäure eine lebhafte Blaufärbung der Schwefelsäure eintritt. Er giebt ferner ein Verfahren an zur Wiedergewinnung der Molybdänsäure aus den bei der Phosphorsäurebestimmung erhaltenen Filtraten, welches auf der Bildung von unlöslichem

(1) Chem. News 26, 93. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 380. — (3) Jahresber. f. 1869, 917.

ammoniakhaltigem Kalk und auf Zersetzung dieser Verbindung durch Salpetersäure unter Abscheidung einer ammoniak- und kalkhaltigen Molybdänsäure beruht. Die sauren molybdänsäurehaltigen Flüssigkeiten werden in Töpfe gegossen und darin Marmorstücke aufgelöst. Nach geschehener Einwirkung versetzt man die Flüssigkeit mit Ammoniak in geringem Ueberschufs und erhitzt in einem eisernen Kessel zum Sieden. Der entstehende Niederschlag wird nach dem Auswaschen und Trocknen mit 2 Th. Wasser übergossen und unter Umrühren und gelindem Erwärmen mit 3 Th. Salpetersäure von 1·18 spec. Gew. versetzt und die klare Lösung einige Minuten lang im Sieden erhalten. Die ausgeschiedene ammoniak-kalkhaltige Molybdänsäure läfst man absitzen, giefst die darüberstehende noch Molybdänsäure haltende Lauge ab und wäscht durch Decantiren so lange aus, bis die Flüssigkeit sich schwer zu klären anfängt. Der feuchte Niederschlag wird dann mit kohlens. Ammoniak versetzt, vom Calciumcarbonat abfiltrirt und die Lösung von molybdäns. Ammoniak auf dem Wasserbade eingedampft. Sämmtliche Waschwasser werden vereinigt, mit Ammoniak versetzt, bis zum Sieden erhitzt und der sich abscheidende molybdäns. Kalk zur nächsten Arbeit aufgehoben.

V. Roussel (1) verfährt zur Bestimmung geringer Mengen *Vanadin* in Silicaten so, dafs Er die Substanz mit kohlens. Natron schmilzt und mit etwas Salpeter oxydirt, nach dem Erkalten die gepulverte Schmelze mit kochendem Wasser auszieht und vollkommen auswäscht, hierauf die Lösung verdampft, mit kohlens. Ammoniak fällt, filtrirt und mit Schwefelammonium versetzt mehrere Tage stehen läfst. Man filtrirt, fällt durch Salzsäure das Schwefelvanadin nebst Schwefel aus und wägt dasselbe, nachdem durch Glühen der Schwefel entfernt worden ist.

Th. Carnelly (2) versetzt zur Trennung von *Thallium*

(1) Compt. rend. **77**, 1102. — (2) Ann. Chem. Pharm. **166**, 155; Chem. Soc. J. [2] **11**, 323.

und *Vanadin* die Lösung in Schwefelsäure mit etwas schwefliger Säure und fällt das Thallium durch Jodkalium, das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand mit kohlens. Natron geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und mit Salmiak gesättigt. Nach 12 stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Ammoniummetavanadat zuerst mit einer gesättigten Salmiaklösung, dann mit Alkohol ausgewaschen und durch Glühen in Vanadinpentoxyd verwandelt.

J. B. Hannay (1) giebt eine maſsanalytische Bestimmung des *Quecksilbers* an, welche darauf beruht, daſs der in einer Quecksilberchloridlösung durch einige Tropfen Ammoniak entstehende Niederschlag vollkommen verschwindet, wenn durch Hinzugieſsen einer titrirten Cyankaliumlösung alles Chlorid in Cyanid übergeführt ist. Es ist dabei nur nöthig, daſs das Quecksilber in der Form von Chlorid enthalten sei, was leicht durch Lösen des Schwefelquecksilbers in Königswasser erreicht werden kann. — Er hat ferner damit die Methode der elektrolytischen Bestimmung als metallisches Quecksilber verglichen und gefunden, daſs das Quecksilbersulfat am vollständigsten, weniger gut das Nitrat besonders bei Gegenwart von freier Salpetersäure und am unvollständigsten das Chlorid zu metallischem Quecksilber reducirt wird, daſs man jedoch durch Ueberführung des letzteren in Cyanid mittelst Cyankalium eine vollständige Reduction erzielt. Er bespricht auſserdem noch das Verhalten einiger Quecksilbersalze, so die Unmöglichkeit Quecksilberchlorid durch Schwefelsäure in Sulfat überzuführen, die Flüchtigkeit gewisser Quecksilbersalze mit Wasserdämpfen u. s. w.

Mayençon und Bergeret (2) weisen das Vorkommen von *Quecksilber im Harn* in der Weise nach, daſs Sie einen eisernen Nagel, der an einem Platindraht aufgehängt ist, in den mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuerten Harn etwa eine

(1) Chem. Soc. J. [2] **11**, 565. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 145 aus Journ. Pharm. Chim. [4] **18**, 148.

halbe Stunde lang hineinhängen, hierauf das auf dem Platindraht abgeschiedene Quecksilber nach dem Waschen und Trocknen dunrch Hineinbringen in eine Chloratmosphäre in Quecksilberchlorid verwandeln, und dieses durch Abstreichen des Drahtes auf einem mit wässeriger Jodkaliumlösung bei 100° befeuchteten Papier, durch die Bildung eines ziegelrothen Striches nachweisen.

Palm (1) schlägt zur Trennung des *Silbernitrats* vom *Kupfernitrat* vor, die zur Syrupconsistenz eingedampfte Lösung der beiden Metalle mit concentrirter Salpetersäure zu versetzen, wodurch das Silbernitrat als krystallinischer Niederschchlag ausgefällt wird, während das Kupfernitrat gelöst bleibt.

A. Sauer (2) macht darauf aufmerksam, daſs *Chlorsilber* in concentrirter Schwefelsäure sowie in Eisenchloridlösung sich löse, worauf bei Silberbestimmungen Rücksicht zu nehmen sei.

G. Sire (3) beschreibt einen Apparat mit constantem Niveau zur Pipettenfüllung bei der *Silberprobe auf nassem Weg.* Bekanntlich hat man bei diesem von Gay-Lussac herrührenden Verfahren, ein stets gleiches Volum, etwa 100 cbcm einer Kochsalzlösung, nothwendig, welches genau 1 g Silber entspricht. Um dieses Volum leicht und sicher zu erhalten wendet Gay-Lussac eine Pipette an, deren Füllung mit Kochsalzlösung Er von oben bewerkstelligt. Stas dagegen eine solche, welche vermittelst eines Kautschukschlauchs von unten aus einem höher als die Pipette angebrachten Gefäſs gefüllt wird. Sire hat nun die Stas'sche Pipette in der Weise abgeändert, daſs unter Anwendung einer Mariotte'schen Flasche als Standgefäſs der Kochsalzlösung die Füllung der Pipette automatisch ohne Beaufsichtigung vor sich geht, so daſs eine raschere Ausführung einer Reihe von Silberproben möglich ist.

(1) Monit. scientif. [3] 3, 1102. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 176; Chem. Centr. 1873, 562. — (3) Ann. chim. phys. [4] 28, 168; Dingl. pol. J. 207, 203.

W. C. Roberts (1) macht Mittheilung über die Genauigkeit, welche bei der Bestimmung von *Gold* und *Goldlegirungen* zu erreichen ist. — Derselbe (2) hat die *Normalmünzplatten* der englischen Münze untersucht, welche als Vergleichsmaafs für die Feinheit der aus der Präge kommenden Gold- und Silberstücke dienen und deren Feingehalt bisher in 1000 Th. der entsprechenden Legirung 916·66 Gold und 925 Silber war. Da diese Platten sich abnutzten, so mufsten sie von Zeit zu Zeit durch neue ersetzt werden, und es gelang nicht immer dieselben Mengenverhältnisse zu Stande zu bringen :

Zeit	Gold in 1000	Silber in 1000
1660	913·1	925·0
1688	914·6	924·0
1707	917·0	926·1
1728	916·5	931·3
1729	915·5	925·0.

Die Anfertigung der Normalplatten ist mit grofsen Schwierigkeiten verbunden in Folge der ungleichartigen Gruppirung der Moleküle der Legirung beim Abkühlen und daher Vergleichsplatten aus reinem Gold und reinem Silber vorzuziehen.

P. Geyot (3) schlägt zur Unterscheidung *ächt vergoldeter Gegenstände von Legirungen unedler Metalle* das Betupfen derselben mit einer Lösung von Goldchlorid oder Silbernitrat vor. Erstere bringt auf Legirungen einen braunen, letztere einen grauen Fleck hervor, während beide auf reines Gold nicht einwirken; die Lüster auf Tapeten prüft Geyot mit Chlorschwefel. Ein Tropfen davon auf eine mit einer Legirung überzogene Tapete gebracht umgiebt sich mit einem schwarzen Rand, der ausbleibt, wenn der Ueberzug aus Gold besteht. Werden dünne Metallblättchen mit Chlorschwefel geschüttelt, so bleiben Goldblättchen dabei unverändert oder verschwinden allmählich unter Bildung von Chlorgold, während Blättchen aus Legirungen unedler Metalle nach und nach sich schwärzen.

(1) Chem. News 38, 174. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1548 (Corresp.). — (3) Dingl. pol. J. 227, 259.

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen.

A. Mitscherlich (1) hat eine neue Methode der *Elementaranalyse* organischer Körper aufgefunden, welche gestattet, aufser Kohlenstoff und Wasserstoff auch noch Sauerstoff, Schwefel und Phosphor, die Halogene und wahrscheinlich auch Stickstoff in *einer* Operation direct und genau zu bestimmen. Um diefs auszuführen werden die Kohlenstoffverbindungen mit Quecksilberoxyd verbrannt. Unterhalb der Temperatur, bei der Quecksilberoxyd zerlegt wird, entsteht hierbei Wasser und Kohlensäure, welche auf die gewöhnliche Weise durch Wägung bestimmt werden, und Quecksilber, aus dessen Gewicht sich die Quantität Sauerstoff ermitteln läfst, welche zur Verbrennung gedient hat und welche durch Abziehen von der in der Kohlensäure und dem Wasser enthaltenen die Sauerstoffmenge der zu untersuchenden Kohlenstoffverbindung ergiebt. Ist Chlor, Brom oder Jod in dem zu untersuchenden Körper vorhanden, so verbinden sie sich mit dem frei werdenden Quecksilber und können durch Wägung bestimmt werden, Schwefel und Phosphor werden bei der Verbrennung in Schwefel- und Phosphorsäure übergeführt, welche durch Kalilauge von dem Quecksilberoxyd getrennt und nach bekannten Methoden ermittelt werden. Nitroverbindungen liefern Stickoxyd, welches in einem zwischen Chlorcalciumrohr und Kaliapparat befindlichen Absorptionsapparat, der mit Chromsäure und Zinnchlorür gefüllt ist, zurückgehalten und gewogen werden kann. Zur Ausführung dient ein gut gekühltes, nicht schwer schmelzbares, an beiden Enden offenes Verbrennungsrohr, welches zum Theil mit pulverförmigem rothem Quecksilberoxyd und zum Theil mit solchem in Stücken gefüllt ist, die atmosphärische Luft wird durch Stickstoff ausgetrieben. Den letzteren stellt man sich zweckmäfsig dadurch dar, dafs man in einen mit Luft gefüllten Glasgasometer Stickoxyd hineinläfst und den Ueberschufs des Stickoxyds durch Chromsäure und Zinnchlorür vollständig wieder entfernt. Als

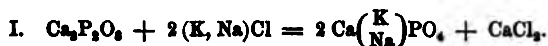
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1000.

Verbrennungsöfen können die gewöhnlichen benutzt werden, nur mufs man dafür sorgen, dafs die Wärme mehr von den Seiten hinzutritt, um ein stellenweises zu starkes Erhitzen von Quecksilberoxyd zu vermeiden. Man erhitzt zunächst das Quecksilberoxyd bis zur dunkelbraunen Färbung in einem Luftstrom, um es zu trocknen; nach dem Erkalten wird dann die abgewogene Menge Substanz in das Rohr gebracht und mit dem Quecksilberoxyd innig gemengt, hierauf die Röhre mit gereinigtem Stickstoff gefüllt und die Substanz nach Absperrung dieses Gases durch Erhitzen des Quecksilberoxyds bis beinahe zur schwärzlichen Färbung verbrannt. Nach erfolgter Verbrennung werden die Gasarten durch Stickstoff aus der Röhre gedrängt, die Absorptionsapparate entfernt und das Quecksilber durch einen stärkeren Stickstoffstrom in ein gewogenes Rohr sublimirt. Bei Gegenwart der Halogene sublimirt ein Gemenge von Quecksilber und Verbindungen des Quecksilbers mit diesen in das gewogene Rohr. In diesem Gemenge wird die Quantität der Halogene aus ihrer Quecksilberverbindung, der zur Analyse gebrauchte Sauerstoff aus dem Gesammtquecksilber bestimmt.

H. Behaghel von Adlerskron (1) hat die übliche Methode der *Einäscherung animalischer und vegetabilischer Substanzen* mit einem Zusatz von Baryt oder Kalkhydrat zur Bestimmung des *Chlors* und der *Alkalien* einer genauen experimentellen Prüfung unterworfen und namentlich die Fragen zu beantworten gesucht : 1) Ist ein genügender Zusatz von Baryt oder Kalkhydrat im Stande, das Entweichen eines Theils des Chlors vollständig zu verhindern, und 2) läfst sich der so behandelten Asche durch heifses Wasser alles Chlor und Alkali entziehen? Als Resultat Seiner sehr zahlreichen Versuche ergiebt sich, dafs organische Stoffe bei ihrer trockenen Destillation und Verkohlung das Chlor aus seiner Verbindung mit den Alkalimetallen auszutreiben vermögen und dafs der relative Chlorverlust um so bedeutender ist, je gröfser die Quantiät der or-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 390.

ganischen Substanz im Verhältnifs zu der Menge des Chloralkalimetalls ist; ferner dafs durch einen Zusatz von Barythydrat oder besser kohlens. Natron der Verlust an Chlor vermindert wird und zwar um so vollständiger, je gröfser der Zusatz ist, so dafs bei einem bestimmten Verhältnifs alles Chlor in der Asche zurückbleibt; endlich dafs kohlens. Natron in bedeutend geringerer Quantität als Baryt erforderlich ist, um denselben Effect zu erzielen. Zu Frage 2) findet Er, dafs bei Gegenwart von Phosphorsäure bei Anwendung von Baryt oder Kalk nicht alles Chlor durch Wasser entzogen werden kann, indem unter diesen Verhältnissen Doppelverbindungen mit Phosphaten entstehen, welche nicht blofs Chlor, sondern auch einen Theil der Alkalien in unlöslicher Form enthalten. Er glaubt den dabei sattfindenden Vorgang am besten dadurch zu erklären, dafs Er annimmt, durch Einwirkung der Chloralkalien auf phosphors. Kalk oder phosphors. Baryt bilde sich zunächst ein unlösliches Kalkalkaliphosphat und Chlorcalcium, welch letzteres mit 3 Mol. phosphors. Kalk zu gleichfalls unlöslichem Apatit sich vereinige. Er giebt dieser Erklärung durch folgende Formeln Ausdruck :



$$\text{I.}\quad Ca_3P_2O_8 + 2\,(K, Na)Cl = 2\,Ca\binom{K}{Na}PO_4 + CaCl_2.$$



$$\text{II.}\quad 3\,Ca_3P_2O_8 + CaCl_2 = 2\,Ca_3(PO_4)Cl.$$

Er hält nach diesen Resultaten als den einzig möglichen Weg, *Chlor* und *Alkalien* in einer Portion genau zu bestimmen, den, die organische Substanz unter Zusatz von Barythydrat einzuäschern, die Asche in kalter Salpetersäure zu lösen und in dieser Lösung das Chlor als auch die Alkalien zu bestimmen. Für besser hält Er es jedoch, wenn es die Umstände gestatten, das Chlor in einer besonderen Portion durch Einäscherung unter Zusatz von kohlens. Natron zu bestimmen.

H. Struve (1) veröffentlicht Erfahrungen auf dem Gebiete der gerichtlichen Chemie, welche sich namentlich auf die Entdeckung der *Blausäure* und einiger *Alkaloïde*, wie Nicotin und

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 14 u. 164.

Colchicin, Morphin und Piperin, Brucin und Strychnin sowie auf die Anwendung der *Phosphormolybdänsäure* zum Nachweis derselben beziehen.

E. Rennard (1) berichtet über den forensisch chemischen Nachweis von *Blausäure* und bestätigt die Beobachtungen Buchner's (2) und Almen's (3), daſs dieselbe noch nach 8 Tagen und länger in den inneren Organen nachgewiesen werden kann.

G. Krell (4) bestimmt den Gehalt an *Methylalkohol in käuflichem Holzgeist*, indem Er letzteren auf Phosphordijodid einwirken läſst und die Menge des gebildeten Jodmethyls ermittelt. Die gewöhnlichen Verunreinigungen haben auf diese Behandlung des Holzgeistes keinen Einfluſs. Nur Essigsäuremethyläther liefert auch Jodmethyl. Durch Zersetzung mit Normalnatronlauge und Zurücktitriren mit Säuren kann man aber leicht die Menge von Essigsäuremethyläther im Holzgeist bestimmen und die von Ihm gelieferte Menge Jodmethyl in Abzug bringen. 30 g Phosphordijodid wurden in einem 100 cbcm fassenden Kolben allmählich mit 5 cbcm des Holzgeistes bei 15° C. zusammengebracht, darauf das Gemisch am Rückfluſskühler 5 Minuten lang in siedendem Wasser erhitzt, endlich nach Umlegen des Kolbens das gebildete Jodmethyl durch den Kühler abdestillirt. 5 cbcm reinen Methylalkohols liefern 7·19 cbcm Jodmethyl. Man fängt letzteres in einem eingetheilten Glase auf, versetzt das Destillat mit Wasser bis zu einer Marke, bei der der Kolben 25 cbcm faſst und bestimmt nach der Trennung des Wassers von dem darin Unlöslichen das Volum des letzteren.

A. Kraft (5) führte *vergleichende Alkoholbestimmungen* aus. Er benutzte die vaporimetrische Probe, die Destillationsprobe, endlich die saccharometrische Probe von Balling. Bei der Destillationsprobe bestimmte Er den Alkoholgehalt des Destillates mit einem von Kappeller (Wien, V. Kettenbrück H. 9) nach Neubauer's Angaben construirten Alkoholometer, mit

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1878, 280. — (2) Jahresber. f. 1868, 884. — (3) Jahresber. f. 1871, 945. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1310. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 48; J. pr. Chem. [2] 7, 228.

dem Pyknometer und mit Mohr's Wage. Die vaporimetrische Probe und die Destillationsprobe wandte Er auf Mischungen von Alkohol und Wasser an, letztere, so wie die saccharometrische Probe auf eine Reihe von Weinen. Ohne auf die Details der sorgfältig durchgeführten Versuche einzugehen, mögen hier nur die erhaltenen Resultate kurz angedeutet werden. Ein genau construirtes Vaporimeter giebt befriedigende Resultate bei reinen Alkoholmischungen; Wein kann nach dieser Methode geprüft werden, wenn sein Kohlensäuregehalt vorher durch Schütteln mit gelöschtem Kalk beseitigt wurde. Die Alkoholbestimmung mit Kappeller's Alkoholometer, dem Pyknometer und der Mohr'schen Wage giebt genau übereinstimmende Resultate. Bei dem genannten Alkoholometer muſs genau die Temperatur von 12° R. eingehalten und dafür gesorgt werden, daſs der aus der Flüssigkeit hervorragende Theil der Spindel absolut trocken gehalten wird. Die saccharometrische Probe giebt ungenaue Resultate namentlich dadurch, daſs es nicht gelingt, die Saccharometeranzeige in dem gekochten Wein genau zu bestimmen. Man kann diesen Fehler umgehen, wenn man direct den Extractgehalt des Weines durch Wägung des Trockenrückstandes bestimmt und die so gefundene Zahl in Saccharometergrade umrechnet. Dieser Weg ist aber umständlicher und führt doch zu keinem genaueren Resultate als die anderen Methoden.

Th. Rosenblatt (1) wendet zur Bestimmung des *Alkoholgehalts in Tincturen* u. s. w. folgendes Verfahren an. In eine in 0·1 cbcm getheilte, 16 cbcm fassende, unten zugeschmolzene Bürette werden 7 cbcm officinellen Chloroforms und 8 cbcm der zu untersuchenden alkoholischen Flüssigkeit gebracht, dann mit einem Kork verschlossen, stark umgeschüttelt, einige Minuten in Wasser von 40 bis 50° gestellt, wieder geschüttelt und auf 17° abgekühlt. Das Volumen der beiden Flüssigkeiten soll dann genau 15 cbcm betragen, ist es gröſser, so muſs nochmals ge-

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1878, 518.

kühlt werden. In der Bürette wird nun der Punkt, wo die Berührungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten liegt, genau beobachtet und aus folgender Tabelle der Alkoholgehalt bestimmt :

2·5	cbcm	entsprechen	75	Proc.	Tralles	Alkohol.
2·7	"	"	73	"	"	"
2·9	"	"	71	"	"	"
3·0	"	"	70	"	"	"
3·2	"	"	68	"	"	"
3·45	"	"	66	"	"	"
3·75	"	"	64	"	"	"
4·05	"	"	62	"	"	"
4·4	"	"	60	"	"	"

Nach R. Böttger (1) ist die von Bouvier (2) vorgeschlagene *Prüfung von Alkohol auf einen Gehalt an Fuselöl* (Abscheidung von Jod beim Erwärmen des zu prüfenden Alkohols mit Jodkalium) nicht zulässig. Reiner Amylalkohol zersetzt Jodkalium nicht, zersetzend wirken auf dieses Salz aber die in schlechten Alkoholen enthaltenen Säuren. Sichere Resultate bekommt man, wenn man den zu prüfenden Alkohol mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat versetzt. Amylalkohol entfärbt dieses Salz weit leichter, als Aethylalkohol.

Fuselöl, welches weniger als 15 Proc. „Proof-Spirit" enthält, ist in England frei von Abgaben. Um zu prüfen, ob ein Fuselöl diesen Bedingungen entspricht, schlägt G. L. Ulex (3) vor, 100 cbcm der Waare so zu destilliren, dafs man die zuerst übergehenden 5 cbcm für sich auffängt. Schüttelt man dieses Destillat mit einer gesättigten Kochsalzlösung, so scheidet sich das Fuselöl ab. Beträgt dasselbe die Hälfte oder mehr von dem angewandten Destillat, so kann man sicher annehmen, dafs das Fuselöl weniger als 15 Proc. Proof-Spirit enthält.

V. Meyer und H. Hafter (4) benutzen die Reaction von Chloralhydrat gegen Aetznatron, welche nach der Gleichung :

(1) Pol. Notizbl. 1873, Nr. 1 in Dingl. pol. J. 207, 516. — (2) Jahresber. f. 1872, 920. — (3) Arch. Pharm. [3] 9, 298. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 600; Dingl. pol. J. 209, 467.



$$C_2Cl_3H_3O_2 + NaHO = CHCl_3 + HCO_2Na + H_2O$$

verläuft, zur *quantitativen Bestimmung des Chloralhydrats.* 1 Mol. Chloralhydrat zersetzt 1 Mol. Natriumhydrat, also 165·5 g Chloralhydrat 1000 cbcm Normalnatronlauge. Die abgewogene Menge Chloralhydrat wird in ein abgemessenes Volum Normalsalzsäure zurücktitrirt. Wenn a die angewandte Anzahl cbcm der Normalnatronlauge, b die nöthige Anzahl cbcm von Normalsalzsäure ist, so ist die Menge Chloralhydrat x einfach $= \frac{(a-b)\ 165 \cdot 5}{1000}$ g. Zehntelnormalnatronlauge ist nicht zu benutzen, sie wirkt erst beim Erhitzen und auch da kaum vollständig; Normalnatronlauge aber wirkt momentan. Wendet man 4 g Chloralhydrat zur Bestimmung an, so bekommt man Resultate bis auf 0·5 Proc. genau.

P. Champion und H. Pellet (1) bestimmen den Gehalt an *Glycerin* in der im Handel vorkommenden, durch Aether, fette Säuren u. s. w. verunreinigten Waare durch Ueberführung desselben in Nitroglycerin. Durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure werden die fremden Substanzen in in Wasser lösliche Verbindungen verwandelt, während Glycerin das in Wasser unlösliche Nitroglycerin liefert. Dasselbe wird mit Wasser gewaschen, schliefslich im Wasserbade getrocknet und gewogen. Um das Trocknen zu erleichtern wird das Nitroglycerin vorher mit dem gleichen Gewichte Methylalkohol versetzt, dessen Dampf das Wasser leicht mitnimmt. 100 g reines Glycerin, bei 120 bis 150° im Vacuum getrocknet, lieferten 190 g Nitroglycerin.

P. Champion und H. Pellet (2) beschreiben ein Verfahren bei der Analyse von *Dynamiten.* Besteht der Dynamit aus einem Gemenge von Nitroglycerin und Kieselsäure u. s. w., so werden 30 g desselben mit Aether behandelt und der Auszug bei gelinder Wärme auf dem Wasserbad verdampft. Dynamite mit activer Grundlage (Lithofracteur, Dualine u. s. w.), welche ge-

(1) Monit. scientif. [3] 8, 1085; Pharm. J. Trans. [3] 4, 424; Bull. soc. chim. [2] 19, 498. — (2) Monit. scientif. [3] 8, 1036.

wöhnlich aus einem Gemenge von Nitroglycerin, Natriumnitrat, Kohle, Harz und Eisenoxyd bestehen, werden gleichfalls zuerst mit Aether behandelt, welcher Nitroglycerin und Harz löst. Die ätherische Lösung wird verdampft und gewogen, aufs Neue in Aether gelöst und die Flüssigkeit in eine kochende Lösung von kohlens. Natron gegossen, worin sich das Harz löst, während Nitroglycerin niederfällt. Durch Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Flüssigkeit wird das Harz abgeschieden, das auf getrockneten und gewogenen Filtern gesammelt und bestimmt werden kann. In dem durch die Behandlung mit Aether erschöpften Rückstand wird das Natriumnitrat durch Ausziehen mit Wasser, Kohle und Eisenoxyd durch Glühen bestimmt.

Nach G. Merck (1) ist die von der Pharmacopoea germanica vorgeschriebene *Prüfung von Eisessig auf Empyreuma*, welche darin besteht, dafs der Eisessig, wenn man ihm einige Tropfen einer wässerigen Lösung von Kaliumpermanganat zusetzt, gefärbt bleiben mufs, ungenau, da auch in reinem Eisessig die Farbe bald verschwindet. Mischt man aber Eisessig mit dem gleichen Volum Wasser, so bleibt diese Lösung auf Zusatz von Kaliumpermanganat einige Stunden gefärbt, wenn sie frei ist von Empyreuma.

E. Donath (2) bestimmt den *Paraffingehalt in Stearinkerzen*, indem Er zunächst 6 g der Substanz mit 200 bis 300 cbcm Kalilauge von 1·15 spec. Gewicht 1/2 Stunde lang kocht und zu der Lösung Chlorcalcium bis zur vollständigen Fällung der Seife hinzusetzt. Um den Niederschlag recht locker zu machen, kann man der Kaliseife vor dem Zusatz von Chlorcalcium etwas Soda zufügen. Das Gemisch von Kalkseife und Paraffin wird mit Wasser gewaschen, dann bei 100° getrocknet, zerrieben und in einem aliquoten Theile, unter Anwendung eines von Zulkowski (3) construirten Extractionsapparats, der Gehalt an Paraffin durch

(1) N. Jahrb. Pharm. **29**, 1; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **22**, 289; Dingl. pol. J. **208**, 467. — (2) Dingl. pol. J. **208**, 305. — (3) Dingl. pol. J. **208**, 298.

Auflösen in Petroleumäther und Bestimmung des Verdampfungsrückstandes ermittelt.

M. Hock (1) ermittelt den Gehalt an *Paraffin in Stearinkerzen* in folgender Weise. Wenigstens 5 g Substanz werden mit verdünnter Kalilauge erwärmt, die Seife durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden, das Gemisch von Seife und Paraffin auf einem Filter gesammelt, mit Wasser oder verdünntem Alkohol gewaschen, der nicht gelöste Rückstand bei 35° C. getrocknet, darauf mit Aether ausgezogen und der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung als Paraffin gewogen.

J. B. Oster (2) empfiehlt zur Prüfung der *Schmierseife* die mikroskopische Untersuchung.

Isid. Walz (3) benutzt das auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampfte *Antimontrichlorid* als Reagens für *Oele*. Werden 2 bis 3 cbcm Oel mit einigen Tropfen Chlorantimon geschüttelt, so treten folgende Reactionen ein. 1) Olivenöl bildet eine weifsliche Emulsion, welche rasch durch hell- in dunkelgrün übergeht, ohne dafs Erhöhung der Temperatur stattfindet. 2) Baumwollsamenöl wird chocoladebraun unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und so zähe, dafs man die Röhre umdrehen kann. 3) Klauenfett wird blafsroth, hernach dunkler und dicker, indem sich die Temperatur erhöht. 4) Harzöl wird purpurroth und kann diese Färbung, obgleich allmählich dunkler werdend, noch lange Zeit erkannt werden. 5) Petroleumöle, wie Gasolen, Benzin u. s. w. theilen sich nach dem Schütteln mit Antimonchlorid in zwei Schichten, ein Theil des Oels verharzt, welches an den Wänden adhärirt. Die untere Schichte besitzt eine prächtig rothe Farbe. 6) Mit Terpentinöl entsteht unter grofser Wärmeentwicklung eine heftige Reaction.

A. Rénard (4) prüft das *Olivenöl* auf eine Verfälschung mit *Erdnufsöl* dadurch, dafs Er die feste, bei 75° schmelzende Arachinsäure durch Verseifen des Oels, Darstellung der Blei-

(1) Chem. News 27, 16. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 330 aus Pharm. Centralh. 14, 190. — (3) Am. Chemist 1873, 4, 169. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 231.

salze, Behandlung mit Aether zur Lösung des ölsauren Bleis und Wiederabscheiden der Säuren durch Salzsäure darzustellen sucht.

E. Klingelhöffer (1) hat in den meisten der im Handel vorkommenden *Weinsäuren* das Vorkommen von *Blei* beobachtet. Er macht darauf aufmerksam, dafs Einleiten von Schwefelwasserstoff in die freie Säure nicht genügt, um das Blei auszufällen, sondern dafs dieselbe vorher mit Ammoniak neutralisirt werden mufs.

Die „deutsche Industriezeitung“ (2) macht darauf aufmerksam, dafs der Zusatz von *Mineralölen* zu *fetten Oelen* erkannt werden kann, wenn man das Oel mit Aetznatron verseift und die Seife nachher mit Aether auszieht, in welchem dann nur das Mineralöl sich löst. Nach dem Verdampfen des Aethers kann man das Volum des gelösten Mineralöls bestimmen. — Rüböl, welches mit Mineralölen vermischt ist, hat einen unangenehmen Geschmack und giebt beim Erwärmen einen eigenthümlichen Geruch. — Setzt man verfälschtes Oel zu reinem Oele zu, so bilden sich in letzterem wellenförmige Streifen.

E. Luck (3) bestimmt den Gehalt an *Anthracen* in Rohanthracen u. s. w. in folgender Weise : 1 g der Substanz wird in 45 cbcm Eisessig bei Siedhitze gelöst, die Lösung, wenn nöthig, filtrirt und nach und nach in die siedende Flüssigkeit eine Lösung von 10 g Chromsäure in 5 cbcm Wasser und 5 cbcm Essigsäure eingetragen, bis auch nach längerem Erwärmen die Flüssigkeit auf einer Silbermünze nach einigen Minuten einen rothen Fleck erzeugt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 150 cbcm Wasser, filtrirt nach einigen Stunden das abgeschiedene Anthrachinon ab, wäscht mit Wasser, dann mit Kalilauge, wieder mit Wasser, trocknet bei 100° und wägt. Zu der erhaltenen Menge ist noch 0·010 g Anthrachinon hinzuzuaddiren, weil 50 cbcm Eisessig und 150 g Wasser genau 10 mg Anthra-

(1) N. Jahrb. Pharm. **39**, 86. — (2) Deutsche Industriezeitung 1872, Nr. 51 in Dingl. pol. J. **207**, 268. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1347; Zeitschr. anal. Chem. 1873, 347.

chinon in Lösung halten. Enthält die Chromsäure Blei, so muſs dasselbe dem Anthrachinon durch eine heiſse Lösung von Ammoniumacetat entzogen werden.

Paul und A. J. Cownley (1) empfehlen dieselbe Methode.

J. A. Clark (2) benutzt zur Unterscheidung von *Phenol* und *Kreosot* folgendes Verhalten der beiden Körper. Wird eine alkoholische Lösung von Eisenchlorid zu einer Lösung von Kreosot in Alkohol hinzugesetzt, so entsteht eine dunkelgrünblaue Färbung, während Phenol in derselben Weise behandelt sich bloſs hellbraun färbt. Auf diese Weise läſst sich 1 Thl. Kreosot in 500 Thln. Phenol mit Leichtigkeit erkennen. Schwieriger ist es, die Gegenwart von Phenol im Kreosot zu entdecken. Doch gelingt dieſs auch auf folgendem Wege. Man kocht einige Tropfen des Kreosots mit überschüssiger Salpetersäure, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen und versetzt die so erhaltene Lösung mit Kalilauge. Entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag, so ist Phenol vorhanden, welches durch diese Behandlung mit Salpetersäure in Pikrinsäure übergeführt wird, während aus dem Kreosot nur Oxalsäure entsteht.

F. A. Flückiger (3) hat die verschiedenen zur Unterscheidung von *Phenol* und *Kreosot* angegebenen Methoden einer genauen Prüfung unterzogen, woraus sich Folgendes ergiebt. Ein Mittel zur Erkennung kleiner Mengen Phenol in Kreosot fehlt noch. Eine durch Eisenchlorid hervorgebrachte blaue Färbung in einem in verdünntem Weingeist oder Wasser gelösten Kreosot ist keineswegs als Beweis der Anwesenheit von Phenol zu betrachten und ebensowenig wird durch das Ausbleiben der Blaufärbung die Abwesenheit von Phenol angezeigt. Statt dessen verdient die von Lex (4) und Salkowski (5) empfohlene Ammoniakchlorkalkreaction den Vorzug. Flückiger hat diese Methode etwas modificirt. Er erwärmt die zu prüfende Flüssig-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1384; Chem. News 28, 175. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 3, 1037. — (3) N. Rep. Pharm. 22, 240; Arch. Pharm. [3] 3, 30. — (4) Jahresber. f. 1870, 638. — (5) Jahresber. f. 1872, 921.

keit mit 1/4 Vol. Ammoniak, bringt sie in eine grofse Schale, um die Wände möglichst reichlich zu befeuchten, giefst die Flüssigkeit wieder heraus und hält über die Schale ein Gefäfs mit Brom, so dafs die herabfallenden Bromdämpfe sich mit den an den Wänden herabfliefsenden Tropfen mischen. An den Berührungspunkten entstehende blaue Zonen, die um so deutlicher hervortreten, je gröfser die Phenolmenge ist, geben die Anwesenheit desselben zu erkennen. Daneben behalten die von Lex, Landolt (1) und die besonders empfindliche von Plugge (2) zur Bestätigung ihren Werth.

A. Stamm (3) benutzt dieselbe Methode, welche Schützenberger und Risler (4) zur Bestimmung des freien Sauerstoffs in Wasser und Blut anwenden, zur *Werthbestimmung der Anilinfarbstoffe*. Eine Lösung von Natriumhydrosulfit wird in einem mit Kohlensäure gefüllten Apparate zur Entfärbung der Lösung einer abgewogenen Menge der Anilinfarbe (0·1 bis 0·2 g) benutzt und aus dem verbrauchten Volum der Natriumhydrosulfitlösung auf den Gehalt der Farbe zurückgeschlossen. Fuchsin wird schon in der Kälte entfärbt, bei anderen Farben ist eine Temperatur von 100° C. nothwendig. Die Lösung von Natriumhydrosulfit wird von vorn herein gewerthet durch eine ammoniakalische Lösung von Kupfersulfat von bekanntem Gehalt. Stamm fand, dafs ein Mol. der verschiedenen Anilinfarben zum Entfärben dasselbe Volum einer Lösung von Natriumhydrosulfit bedarf, wie 2 Mol. ammoniakalisches Kupfersulfat. Geht man von reinen Farbstoffen aus, so kann man demnach diese Titration benutzen, um das Molekulargewicht der Farbstoffe zu bestimmen. Die Natur der farblosen Zersetzungsproducte der Farbstoffe durch das Natriumhydrosulfit hat Stamm noch nicht ermittelt.

C. Puscher (5) erkennt *Fuchsin in Fruchtsäften* durch Eintauchen eines Woll- oder Seidenfadens in die Flüssigkeit und

(1) Jahresber. f. 1871, 949. — (2) Jahresber. f. 1872, 921. — (3) Bull. soc. chim. [2] 20, 124; Monit. scientif. [3] 3, 799; Dingl. pol. J. 210, 367. — (4) Dieser Bericht S. 981. — (5) Dingl. pol. J. 208, 399; vgl. Romei, Jahresber. f. 1872, 922.

Waschen mit Wasser. Nur bei Gegenwart von Fuchsin sollen die Fäden dauernd roth gefärbt werden.

R. Böttger (1) theilt zur Erkennung gewisser Stoffe in frischen Pflanzen einige Reactionen mit, welche auf bekannten Thatsachen beruhen. So erkennt man die Gegenwart des *Salicins* durch die Rothfärbung beim Befeuchten mit einem Tropfen Schwefelsäure, eine *Chinarinde* durch die Bildung von Chinaroth beim Erhitzen bis zur Verkohlung derselben, *Caffeïn* durch die purpurrothe Färbung, welche beim Extrahiren mit Alkohol, Behandeln des trockenen Extracts mit siedender Salzsäure, Abdampfen zur Trockne und Wiederlösen in Wasser entsteht.

Nach J. H. Buckingham (2) ist *„schwefelmolybdänsaures Ammoniak“ ein Reagens für manche organische Verbindungen*. 8 Gran Ammoniummolybdat erwärmt man mit 2 Drachmen Schwefelsäure bis zum Klarwerden der Lösung. Dieses Reagens mufs immer frisch bereitet angewandt werden, bei längerem Aufbewahren färbt es sich blau. Mit diesem Reagens geben keine Färbung: Chinin, Cinchonin, Asparagin, Strychnin, Atropin, Caffeïn. Fast alle anderen Alkaloïde geben charakteristische Färbungen, von denen nur folgende hervorgehoben sein mögen : Brucin färbt ziegelroth, Salicin purpurroth, durch Braunroth und Blau in Dunkelblau übergehend, Phloridzin färbt dunkelblau. Diese Reactionen sind geeignet zur Unterscheidung von Strychnin und Brucin und zu der Erkennung von Salicin und Phloridzin neben Chinin.

C. Scheibler (3) empfiehlt die von Ihm (4) zur Ausfällung des Betaïns aus Rübenmelasse verwendete *Phosphorwolframsäure* auch zur Auffindung und Darstellung anderer *organischer Basen*.

Die früher (5) erwähnte Abhandlung von J. E. de Vrij über die Bestimmung der Alkaloïde in Chinarinden ist auch ausführlich aufgenommen in die unten citirten (6) Zeitschriften.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 442 aus Pol. Notizbl. 1873, 257. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 884; Chem. Centr. 1873, 797. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 315. — (4) Jahresber. f. 1869, 659; f. 1870, 816. — (5) Jahresber. f. 1872, 925. — (6) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **22**, 247; Zeitschr. anal. Chem. 1873, 320; Monit. scientif. [3] **3**, 179.

C. Arnoldi (1) benutzt zur Prüfung des *Opiums* auf seinen *Morphingehalt* aufser der Hager'schen Methode eine nicht minder praktische, welche in der russischen Militairpharmacopoe beschrieben ist und welche darauf beruht, dafs man das Opium vollständig mit Wasser erschöpft, wobei nicht mehr als $^2/_5$ des angewandten Opiums ungelöst zurückbleiben dürfen, die wässerige Lösung auf dem Wasserbade einengt, nach dem Erkalten filtrirt und mit Thierkohle entfärbt, abermals filtrirt und im Filtrat das Morphin mit Ammoniak ausfällt und dessen Gewicht bestimmt. Aus gutem Opium soll man so 14 bis 19 Proc. unreines Morphin, was 10 bis $13^1/_2$ Proc. reinem Morphin entpricht, erhalten.

H. Hager (2) prüft *Chininsalze* auf einen *Morphingehalt* mit einer mit Salzsäure angesäuerten Mischung von Ferridcyankalium und Eisenchlorid, indem bei Gegenwart desselben eine Bläuung eintritt.

H. Kalkbrunner (3) findet, dafs die Grenze der Empfindlichkeit der von Kieffer (4) angegebenen Reaction auf *Morphin* mit Eisenchlorid und Ferridcyankalium bei etwa 14000-facher Verdünnung liegt.

F. A. Flückiger (5) theilt einige Beobachtungen mit, welche dienen können zur schärferen *Unterscheidung und Trennung von Curarin und Strychnin*, welche beide bekanntlich mit Kaliumchromat und Schwefelsäure eine sehr ähnliche Färbung liefern. Eine Lösung von Curarin (am Besten in Glycerin) giebt mit saurem Kaliumchromat einen amorphen Niederschlag, der in Wasser etwas löslich ist und der lufttrocken in concentrirter Schwefelsäure gelöst eine rein blaue Farbe liefert. Strychnin liefert unter diesen Verhältnissen einen in Wasser weniger löslichen krystallinischen Niederschlag, der in Schwefelsäure sich mit violetter Farbe auflöst. Phosphorsäure kann hier

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1878, 641. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 220. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 444 aus Zeitschr. österr. Apothekervereins 11, 469. — (4) Jahresber. f. 1857, 606. — (5) N. Rep. Pharm. 22, 65; N. Jahrb. Pharm. 29, 197.

die Schwefelsäure nicht vertreten. — Kaliumquecksilberjodid und Kaliumplatincyanid erzeugen in der Lösung von Curarin in Glycerin amorphe, in Alkohol lösliche Niederschläge, welche beim Verdampfen des Alkohols einen amorphen Rückstand liefern. Strychnin liefert auch hier krystallinische Verbindungen. — Die Trennung von Curarin und Strychnin erreicht man durch Benzol, in welchem ersteres löslich ist. Curarin löst sich auch leicht in Wasser.

Fr. Salmi (1) theilt mit, daſs *Solanin* in saurer Lösung bei 10 bis 11° innerhalb 24 Stunden theilweise in *Solanidin* und andere Producte zerlegt wird. Er zählt ferner die Reagentien auf, welche Er für die wichtigsten auf Solanin und dessen Derivate hält. Mit Solanin giebt bromhaltende Bromwasserstoffsäure eine violette, verdünnte Schwefelsäure eine violettrothe, Spuren von Platinchlorid, Phosphorsäure und Molybdänsäure eine scharlachrothe Färbung. Bromhaltende Bromwasserstoffsäure giebt lange nadelförmige Krystalle, wenn die Verbindung mit Wasser behandelt und zur Trockne verdampft wird. Solanidin kann erkannt werden durch die besondere Form seiner Chlor- und Bromwasserstoffverbindung; durch die deutlich gelbe Farbe, welche beim Behandeln mit Salpetersäure und caustischem Kali resultirt, durch die rothe Farbe, welche durch Phosphorsäure und Spuren von Molybdänsäure, sowie durch die orangegelbe Farbe, welche durch bromhaltende Bromwasserstoffsäure, wenn die Lösung zur Trockne verdampft wird, hervorgebracht wird.

Nach O. Bach Böttger (2) erkennt man *Solanin* am sichersten durch ein Gemisch von gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und Alkohol, mit dem eine Spur Solanin eine rosen- bis kirschrothe Färbung giebt, welche mehrere Stunden anhält. In gekeimten Kartoffeln findet man nur in der Schale und an den Wurzeln der Keime Solanin.

(1) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 426 aus Annali di Chimico applicata alla Medicina. — (2) Böttger's Notizblatt in Dingl. pol. J. **210**, 79.

Nach H. Brunner (1) ist es möglich, *Digitalin* an einer rothen Färbung zu erkennen, welche eintritt, wenn man die Lösung des Digitalins mit einer verdünnten wässerigen Lösung von eingetrockneter Ochsengalle und darauf mit so viel Schwefelsäure versetzt, dafs das Gemisch eine Temperatur von 70° annimmt. In 1 cbcm einer Abkochung von 0·3 g Fingerhutblättern in 180 g Wasser konnte so das Alkaloïd nachgewiesen werden. In dem sauren Aetherauszuge können bei gerichtlichen Untersuchungen Milchsäure, Weinsäure, Colchicin, Atropin und Pikrotoxin enthalten sein, sie geben sämmtlich die Gallenreaction nicht. Durch diese Reaction ist das Digitalin von allen Alkaloïden unterschieden, mit Ausnahme natürlich von denen, die, wie z. B. das Narcotin, direct mit Schwefelsäure eine rothe Färbung liefern. — Der für *Atropin* charakteristische Blumengeruch tritt nach Brunner am sichersten auf, wenn man dasselbe in einer Porcellanschale mit einigen Krystallen von Chromsäure erwärmt, bis die Reduction der Chromsäure beginnt.

O. Zinoffsky (2) macht Mittheilung über die quantitative Bestimmung des *Emetins, Aconitins* und *Nicotins*. Er nimmt etwa 15 g der auf das Alkaloïd zu untersuchenden Drogue, versetzt sie mit 15 Tropfen Schwefelsäure und so viel Alkohol, dafs das Volumen 150 cbcm beträgt, digerirt 24 Stunden, filtrirt und mifst 100 cbcm des Filtrats ab, worauf der Alkohol verdampft und so viel einer titrirten Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung hinzugefügt wird, als noch eine Trübung entsteht, was man an einer herausgenommenen filtrirten kleinen Probe nachweist. Die titrirte Lösung wird bereitet, indem man 13·546 g Quecksilberchlorid und 49·8 g Jodkalium in Wasser löst und auf 1 l verdünnt. 1 cbcm dieser Zehntelnormallösung fällt $^1/_{10000}$ vom Aequivalentgewicht des Emetins und Nicotins und $^1/_{20000}$ von dem des Aconitins. Man hat daher die Anzahl der gebrauchten cbcm

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 96; Pharm. J. Trans. [3] 4, 388. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 3, 442; N. Jahrb. Pharm. 38, 331.

mit 0·0189 um den Gehalt an Emetin, mit 0·02665 um den Gehalt an Aconitin und mit 0,00405 zu multipliciren, um den Gehalt an Nicotin zu finden.

R. Weyrich (1) hat die Methoden von Mulder (2), Peligot (3), Claus (4), Zöller (5) und Lieventhal (6) zur Bestimmung des *Caffeïns* vergleichend geprüft und gefunden, dafs die Mulder'schen Methode vor allen den Vorzug verdient, die ihr ähnliche von Claus weniger einfach, die von Lieventhal unsicher ist, und dafs man nach der Methode von Peligot und Zöller stets beträchtlich zu hohe Resultate erhält.

J. St. Clair Gray (7) zerreibt zum Nachweis des *Strychnins* in gerichtlichen Fällen die zu untersuchenden Massen mit Wasser zu einem Brei, versetzt mit Essigsäure im Ueberschufs und digerirt etwa 24 Stunden bei 27° und bringt sie darauf auf einen Dialysator. Nach 48 Stunden dampft man das Dialysat bis auf eine Drachme ein und schüttelt wiederholt mit Chloroform aus. Die wässerige Lösung wird jetzt mit Ammoniak alkalisch gemacht und wieder mit Chloroform ausgeschüttelt, und in dem beim Verdunsten bleibenden Rückstand das Strychnin nach bekannten Methoden nachgewiesen. — Nach J. B. Lymann (8) bringen übermangans. Kali, Silberoxyd, Manganhyperoxydhydrat dieselben Farbenreactionen mit Strychnin hervor, wie die chroms. Salze, sind sogar diesen in mancher Beziehung überlegen.

E. Riffard (9) benutzt die Thatsache, dafs die Fällung von Eisenoxyd durch Ammoniak von Zucker verhindert wird, zur *quantitativen Bestimmung des Zuckers*. Eine abgewogene Menge Zucker wird in einem bestimmten Volum Wasser gelöst und zu einem aliquoten Theile dieser Lösung eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalte gesetzt, bis auf nachherigen Zusatz von Ammoniak eben ein Niederschlag entsteht. 100 mg Eisen in Form von krystallisirtem Eisenchlorid gelöst verlangen

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 104. — (2) J. pr. Chem. **15**, 280. — (3) Rep. Pharm. **92**, 340. — (4) Jahresber. f. 1863, 708. — (5) Jahresber. f. 1871, 818. — (6) Jahresber. f. 1872, 924. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 125. — (8) Ebendas. 126. — (9) Compt. rend. **77**, 1103.

2·587 g Zucker, um durch Ammoniak nicht gefällt zu werden. Ist die Lösung von Eisenchlorid durch längeres Erhitzen auf 100° verändert, so verlangen 100 mg Eisen 2·710 g Zucker. Die Zuckerlösung mufs frei sein von Kalk und von einem grofsen Ueberschufs an Ammoniaksalzen, es ist daher nothwendig, die Zuckerlösung vor dem Zusatz von Eisenchlorid durch Ammoniumoxalat von Kalk zu reinigen. Da Invertzucker viel energischer wirkt als krystallisirbarer (0·357 g Krystallzucker wirken nach der Inversion wie 2·587 g krystallisirbarer Zucker), so mufs der Zucker vor der Titration mit Alkohol von Invertzucker befreit werden.

K. H. Mertens (1) modificirt die von K. Knapp (2) angegebene *Zuckerbestimmung mit Cyanquecksilber* in der Weise, dafs Er zu einem bestimmten Volum überschüssiger alkalischer, zum Sieden erhitzter Cyanquecksilberlösung von bekanntem Gehalt ein bestimmtes Volum von Glycoselösung hinzufügt und nachher das gebildete Cyankalium mit Silbernitrat bestimmt. Vorher mufs der Gehalt der alkalischen Cyanquecksilberlösung an Cyankalium in gleicher Weise ermittelt und bei der Rechnung berücksichtigt werden.

Nach Loiseau (3) kann die Bestimmung von kleinen Mengen von *Traubenzucker* durch die Fehling'sche Lösung ungenau werden, wenn man die Flüssigkeiten zu reich an Aetznatron macht. Wenn man zu der stark alkalischen Kupferlösung die Zuckerlösung tropfenweise zufliefsen läfst, braucht man von letzterer ein gröfseres Volum zur Zerstörung der blauen Farbe, als wenn man rasch titrirt. Kocht man das durch Traubenzucker abgeschiedene Kupferoxydul mit concentrirter Natronlauge und läfst sodann die Flüssigkeit einige Zeit an der Luft stehen, so färbt sich dieselbe wieder blau. Wasser für sich und die Lösung von neutralem Natriumtartrat zeigen diese Erscheinung nicht. Loiseau giebt schliefslich an, dafs man die durch diese Ver-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 440. — (2) Jahresber. f. 1870, 1088. — (3) Compt. rend. 76, 1602.

hältnisse bedingte Ungenauigkeit vermeidet, wenn man bei der Titration die Alkalinität der Lösungen nicht gröfser wählt, als dafs 1 l der Kupferlösung durch 240 cbcm Zehntelnormalschwefelsäure neutralisirt wird.

C. Kraus (1) führt Fehling's Methode der *Zuckerbestimmung* so durch, dafs Er ein abgemessenes Volum der Zuckerlösung mit überschüssiger Fehling'scher Lösung versetzt, kocht und das abgeschiedene Kupferoxydul auf einem Filter sammelt. Das ausgewaschene Oxydul wird in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt und mit Cyankalium titrirt.

F. Mohr (2) verfährt in ähnlicher Weise, nur oxydirt Er das Kupferoxydul mit schwefels. Eisenoxyd oder Eisenalaunlösung und bestimmt das gebildete Eisenoxydulsulfat durch titrirte Chamäleonlösung.

F. Jean (3) benutzt die Thatsache, dafs eine Lösung von Kupferoxydul aus einer ammoniakalischen Chlorsilberlösung metallisches Silber fällt, zur quantitativen Bestimmung des *Traubenzuckers*.

E. Feltz (4) ergänzte Seine früheren Angaben (5) über die Ungenauigkeit der Bestimmung von *Invertzucker* neben Rohrzucker mit Hülfe alkalischer Kupferlösung. Auch gröfsere Mengen von Invertzucker lassen sich neben Rohrzucker nicht genau nach dieser Methode bestimmen. Feltz weist darauf hin, dafs nach dem Bekanntwerden dieser Thatsachen die Angaben von Dubrunfaut (6) über den Einflufs von Invertzucker auf die Eigenschaften von raffinirten Zuckern nicht mehr zuträfen.

P. Casamajor (7) beschreibt die Art und Weise, den *Zuckergehalt* in Lösungen mittelst des Aräometers und Saccharimeters zu bestimmen, ausführlich, ohne jedoch wesentlich Neues zu bringen.

(1) N. Rep. Pharm. **22**, 89; Zeitschr. anal. Chem. 1873, 328. — (2, Zeitschr. anal. Chem. 1873, 296. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 111. — (4) Compt. rend. **76**, 1140. — (5) Jahresber. f. 1872, 783. — (6) Jahresber. f. 1869, 1111. — (7) Am. Chemist 1873, **4**, 127 u. 161.

E. Salkowski (1) hat Versuche angestellt, welche zeigen, dafs die Reduction der alkalischen Kupferlösung durch *Traubenzucker* in zwei Phasen erfolgt. Zuerst bildet sich eine unlösliche Verbindung des Zuckers mit Kupferoxydhydrat, welche sich in der überschüssigen Natronlauge auflöst und dann erst unter Abscheidung von Kupferoxydul zersetzt wird.

C. Scheibler (2) vereinfachte den von Ihm zur *Bestimmung des Raffinationswerthes von Rohzucker* (3) construirten Apparat in der Weise, dafs Er die verschiedenen Lösungen in Woulff'schen Flaschen mit zweifachem Tubulus aufbewahrt, durch deren einen Tubulus mit Hülfe einer Heberröhre die Lösungen entnommen werden können, während der andere Tubulus ein Chlorcalciumrohr trägt. Das freie Ende der Heberröhre kann durch einen Quetchhahn geschlossen werden und ruht, während der Apparat nicht benutzt wird, in einer durch Kautschuk fest verschlossenen kleinen Röhre, so dafs auch in der Auslaufspitze die Flüssigkeit sich nicht verändern kann.

C. Scheibler (4) hat die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des reinen Zuckers im Rohzucker zusammengestellt.

H. C. Humphrey (5) macht einige kritische Bemerkungen zu der Scheibler'schen Methode der Zuckerbestimmung.

C. Kohlrausch (6) führt die Nichtübereinstimmung der von verschiedenen Personen ausgeführten *Rohzucker*analysen auf die Art und Weise die Muster zu ziehen und auf die Art ihrer Verpackung zurück. Da die unteren Schichten des in Fässern oder Säcken verpackten Zuckers stets feuchter sein werden als die oberen, und da auch der Feuchtigkeitszustand des Lagerraums von Einflufs auf den Wassergehalt sein kann, so empfiehlt Er, den Zucker gut durcheinander zu mengen, ehe das Muster zur Analyse genommen wird, und diese Muster nicht in Papierschachteln u. s. w., sondern in Glasgefäfsen aufzubewahren.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 98 aus Archiv d. Physiol. 6, 220. — (2) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindust. im Zollverein 23, 843; Dingl. pol. J. 207, 150. — (3) Jahresber. f. 1872, 1030. — (4) Am. Chemist 1873, 3, 330 übersetzt aus Journ. des fabricants de sucre 1872, Nr. 22. — (5) Am. Chemist (1873) 4, 85. — (6) Monit. scientif. [3] 3, 525.

V. Wartha (1) bespricht die *Bestimmung von Zucker in vergohrenen Weinen.* Polarimetrisch kann der Zuckergehalt quantitativ nicht bestimmt werden, weil der rechtsdrehende Traubenzucker schneller vergährt, als der linksdrehende Fruchtzucker. Zur qualitativen Prüfung ist der Polarisationsapparat anzuwenden. Vergohrener Wein dreht in der Regel die Polarisationsebene nach links, rechtsdrehender Wein ist gewöhnlich durch Stärkezucker gefälscht. Quantitativ kann man den Zucker im Wein nur durch die Fehling'sche Titrationsmethode bestimmen. Wartha benutzte zu Seinen Untersuchungen das von Wild construirte Instrument. Er giebt Zahlen an, aus denen die Genauigkeit der mit diesem Apparate erhaltenen Resultate bei Anwendung von verschiedenen Lichtquellen sich ergiebt.

F. Jicinsky (2) schildert eine Methode zur Bestimmung der *Alkalinität von Zuckersäften.* Das Verfahren ist eine mit möglichst wenig Hülfsmitteln durchgeführte Titration mit verdünnter, durch Lackmus gefärbter Salpetersäure. Die ganze Methode ist für Nichtchemiker bestimmt.

Vivien (3) giebt ein für Nichtchemiker bestimmtes Titrationsverfahren an, um die *Alkalinität von Zuckersäften* zu bestimmen.

F. Jicinsky (4) setzte Seine Untersuchungen über die *Analyse von Rübensäften* fort. Er überzeugte sich zunächst, daſs die Polarisation eines abgemessenen Volumes Saft eben so genaue Resultate liefere, als die Anwendung einer abgewogenen Menge. Die gröſste Sorgfalt ist auf die Herstellung eines ganz homogenen Rübenbreies zu verwenden; zu seiner Gewinnung sollte ein Reibeisen in Anwendung kommen, dessen Maschen nur $^1/_4$ so weit sind, als gewöhnlich. Ein viermaliges Auswaschen mit kaltem Wasser (14 bis 17° C.) oder ein zweimaliges Auslaugen mit warmem Wasser (60 bis 80° C.) genügt; um allen Zucker in Lösung zu bringen. Jicinsky beschreibt einen

(1) J. pr. Chem. [2] **7**, 350. — (2) Dingl. pol. J. **208**, 407. — (3) La sucrerie indigène VII, Nr. 3 bis 6 in Dingl. pol. J. **207**, 148. — (4) Zeitschr. der Zuckerindustrie in Böhmen, März 1873, 118 in Dingl. pol. J. **208**, 452.

Apparat, mit dem dieses Auslaugen vorgenommen werden kann. Schliefslich zeigt Er, dafs die jetzt bestehenden Methoden zur Bestimmung des Trockengehaltes von Säften und Rüben keine so genauen Resultate liefern, als Seine Saftbestimmung mit Hülfe der Polarisation.

N. Borodulin (1) bestimmt den Gehalt an *Mineralsubstanzen in Rübensäften*, indem Er den Saft eindampft, den Rückstand unter Anwendung von Schwefelsäure verbrennt, die erhaltene Asche in einer dem ursprünglichen Volume des Saftes gleichen Menge Wasser löst und von dieser Lösung das specifische Gewicht ermittelt. Borodulin findet, dafs der auf diese Weise bestimmte procentische Gehalt an Asche, berechnet auf die Oxyde (R_2O) sich in ziemlich regelmäfsiger Abhängigkeit von dem Zuckergehalte der Rüben befindet.

Zur Nachweisung des *Traubenzuckers* neben Dextrin und verwandten Körpern kann man, nach C. Barfoed (2), eine essigsaure Kupferoxydlösung verwenden. Eine Auflösung von Traubenzucker giebt mit einer neutralen Kupferacetatlösung durch Stehen bei gewöhnlicher Temperatur einen Niederschlag von Kupferoxydul, während eine Dextrinlösung sich mehrere Tage unverändert hält; ferner bringt eine Kupferacetatlösung, die mit sehr wenig freier Essigsäure versetzt ist, beim Kochen und kurzem Stehen eine Abscheidung von Kupferoxydul hervor, während bei reinem Dextrin keine Reduction erfolgt. Wie Dextrin verhalten sich auch Gummi, Rohrzucker und selbst Milchzucker, so dafs man auch neben diesen Körpern die Gegenwart von Traubenzucker erkennen kann. Nach Barfoed können die gewöhnlichen Methoden zur Prüfung des Dextrins auf Traubenzucker nicht angewandt werden, da die Fehling'sche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur durch selbst sehr schwache Dextrinlösungen reducirt wird.

Nach H. Hager (3) kann man einen Zusatz von *Dextrin*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1207. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 27. — (3) Aus Pharm. Centralblatt 1878, Nr. 24 in Dingl. pol. J. [illegible], 398.

in Gummi arabicum in der Weise erkennen, daſs man etwa 20 Stückchen des Gemisches in einer Porcellanschale mit einer Mischung von gleichen Volumen officineller Eisenchloridlösung (1·480 bis 1·484 spec. Gew.) und destillirten Wassers übergieſst und diese Flüssigkeit $^1/_2$ bis 1 Minute auf die Körner wirken läſst. Bringt man nun durch schnelle Neigung der Schale die Körner zum Rollen, so bewegen sich nur die Dextrinstückchen, die Gummikörner aber sind an dem Boden der Schale angeklebt.

J. Creuse (1) hat eine Methode zur directen Bestimmung der *Citronensäure* gefunden. Er bemerkte nämlich, daſs citronens. Baryum vollständig unlöslich in Alkohol von 0·908 spec. Gew. ist. Aus der alkoholischen Lösung der citronens. Alkalien wird auf Zusatz von alkoholischer Lösung von essigs. Baryum die Citronensäure als neutrales Salz von der Formel 3 BaO, $C_{12}H_5O_{11}$ (2) mit veränderlichem Wassergehalte gefällt. Freie Citronensäure wird durch Sättigen, citronens. Salze anderer Basen werden durch Kochen mit den caustischen Alkalien in das Alkalisalz übergeführt. Die Methode ist nicht anwendbar auf citronens. Salze solcher Basen, welche in den Alkalien löslich sind. 1 bis 2 g des ursprünglichen oder erst erhaltenen citronens. Alkali's werden in 10 bis 20 cbcm gelöst, die Lösung mit Essigsäure resp. Ammoniak genau neutralisirt, alsdann die Lösung des essigs. Baryums in geringem Ueberschuſs zugesetzt und das doppelte Volumen Alkohol von 95 Proc. hinzugefügt. Nach 24 Stunden ist der Niederschlag dicht und wird alsdann filtrirt und mit Alkohol von 63 Proc. gewaschen. Der getrocknete Niederschlag wird in schwefels. Baryum übergeführt und als solches gewogen. Die zur Fällung angewandte alkoholische Lösung von essigs. Baryum wird zweckmäſsig von bekanntem Gehalte angefertigt. Creuse giebt mehrere ausführliche analytische Belege für die Zweckmäſsigkeit Seiner Methode.

(1) Chem. News **26**, 50; Pharm. J. Trans. [3] **2**, 547. — (2) Bei der von der neueren so abweichenden Bezeichnungsweise der amerikanischen und englischen Chemiker ist von einer Umwandlung der Formeln abgesehen worden.

J. M. Merrick (1) hat verschiedene Methoden der *Gerbsäure*bestimmung vergleichend geprüft und gefunden, dafs die Methode von Persoz (2), die Gerbsäure durch eine Lösung von Zinnchlorür und Chlorammonium zu fällen und den Niederschlag in einem graduirten Cylinder zu messen, keine genauen Resultate giebt, dafs man dagegen mit der Löwenthal'schen Methode (3) ganz zuverlässige Resultate erhält, vorausgesetzt, dafs die Tanninlösungen sehr verdünnt angewandt werden und dafs die Chamäleonlösung so schwach ist, dafs 10 cbcm der Indigolösung 25 cbcm derselben erfordern. Eine Chamäleonlösung, von der 40 cbcm 5 mg Gerbsäure entsprechen, soll sehr zweckmäfsig sein. Er macht noch darauf aufmerksam, dafs auch in den Rindenextracten vorkommende fremde Bestandtheile, welche nicht Gerbsäuren sind, auf den Werth der Rinde von entscheidendem Einflufs sein können.

R. Hennig (4) führt die quantitative Bestimmung von *Farbstoffen* mittelst eines senkrecht stehenden Spectralapparats aus.

Nach Maisch (5) erkennt man *Curcuma im Rhabarber und gelbem Senf,* indem man diese Präparate mit absolutem Alkohol auszieht und das gelbe Filtrat mit einer concentrirten Boraxlösung versetzt. Bei Gegenwart von Curcuma färbt sich die Lösung tief rothbraun und auf Zusatz von concentrirter Salzsäure nimmt die Färbung an Intensität kaum ab.

F. Boyer und H. Coulet (6) beobachteten, dafs man die *Färbung von Rothwein durch Cochenille* leicht erkennen kann durch Wolle, die mit basischem Zinnchlorür gebeizt ist. Durch solche Wolle wird Cochenille fixirt, der rothe Farbstoff des reinen Weines aber nicht. Kocht man so gebeizte Wolle in rothem Wein, so färbt sie sich bei nachheriger Behandlung mit einer alkalischen oder ammoniakalischen Flüssigkeit grün, während durch diese Reagentien die Farbe der mit Cochenille gefärbten Wolle nicht verändert wird.

(1) Am. Chemist (1873) **3**, 324; **4**, 15 u. 202. — (2) Jahresber. f. 1858, 714. — (3) Jahresber. f. 1860, 680. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 481. — (5) Aus Elsner's chem.-techn. Mittheilungen in Dingl. pol. J. **209**, 80. — (6) Compt. rend. **76**, 585.

R. Böttger (1) gründet auf die Eigenschaft des wasserfreien Glycerins, mit ätherischen Oelen keine Verbindung einzugehen, dagegen sich leicht in Alkohol zu lösen, ein Verfahren, um den *Alkoholgehalt* in *ätherischen Oelen* nachzuweisen. Ein kleiner einige Millimeter weiter Cylinder von etwa 12 cbcm Inhalt wird zur Hälfte mit Glycerin von 1·25 spec. Gewicht, zur andern Hälfte mit dem zu untersuchenden Oel gefüllt. Nach dem Schütteln und wieder Absitzenlassen ergiebt sich ein Alkoholgehalt durch die Volumzunahme des Glycerins zu erkennen.

F. Rhien (2) empfiehlt zur Prüfung der *ätherischen Oele* auf eine Verfälschung mit *fetten Oelen* die Destillation derselben mit Wasserdampf. Da die ätherischen Oele kaum in Wasser löslich sind, so kann dieses Verfahren auch zur quantitativen Bestimmung derselben verwendet werden.

E. B. Schuttleworth (3) theilt mit, dafs Ihm ein *Pfeffermünzöl* zur Untersuchung übergeben wurde, welches bei der Destillation mit Wasser 32·72 Proc. Pfeffermünzöl lieferte, einen Rückstand von 38·18 Proc. Ricinusöl hinterliefs und aufserdem noch 29·10 Proc. Weingeist enthielt. Das Gemisch hatte ein spec. Gewicht 0·894 (bei + 15° C.), löste sich vollkommen in Weingeist von 0·833 spec. Gewicht und verhielt sich gegen Jod wie das reine Oel.

Die bekannte Methode zur *Erkennung von Terpentinöl in anderen ätherischen Oelen*, welche darauf beruht, dafs ätherische Oele, welche mit Terpentinöl versetzt sind, in Alkohol sich nicht klar lösen, macht G. Dragendorff (4) in der Weise empfindlicher, dafs Er zunächst mit reinem ätherischem Oel die Löslichkeit desselben in Alkohol bestimmt, sodann von der zu untersuchenden Probe ein bestimmtes Volum abmifst und dieses mit 2 bis 4 Mal so viel Alkohol mischt, als es zur Lösung brauchen würde, wenn es rein wäre. Die geringsten Spuren von Terpen-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 96 aus Chem. Centr. 1872, 742. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 229; N. Rep. Pharm. **21**, 502. — (3) Americ. J. of Pharm. 1872, **44**, 171 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **22**, 295. — (4) N. Rep. Pharm. **22**, 1.

tinöl sollen sich in dieser Weise an einer Trübung erkennen lassen. — In Bezug auf die Tabellen, welche zeigen, in welcher Weise die Resultate dieser Proben durch Weingeist von verschiedener Concentration, so wie die Anwesenheit von Terpentinöl aus verschiedenen Quellen beeinflufst werden, in Bezug auf die Ausführung der Methode für jedes ätherische Oel, endlich in Bezug auf die Erkennung anderer Fälschungen der ätherischen Oele sei auf das Original verwiesen.

H. Hager (1) prüft den *Perubalsam* auf seine Reinheit dadurch, dafs er ihn mit Petroleumäther ausschüttelt und beobachtet, ob die Petroleumätherschicht stark gelblich oder braun gefärbt, oder trübe ist; ferner, welche Consistenz der dunkelbraune Rückstand am Reagircylinder besitzt.

In der Apothekerzeitung (2) wird empfohlen, die Reinheit des *Perubalsams* durch Bestimmung seines specifischen Gewichtes zu ermitteln. Reiner Perubalsam besitzt ein spec. Gew. von 1·140 bis 1·160, im Mittel 1·150. Wenn Balsam in einer Lösung von 1 Th. Kochsalz in 5 Th. Wasser (spec. Gew. 1·125) untersinkt, kann er als rein betrachtet werden. — Werner (3) hält diese Methode der Prüfung für ungenau. Nach Ihm giebt die in der Pharmacopoea germanica angegebene Prüfungsweise, Vermischen des Balsams mit concentrirter Schwefelsäure und Waschen mit Wasser, bessere Resultate. Reiner Perubalsam giebt hier eine brüchige Masse, gefälschter Balsam dagegen einen salbenartigen Rückstand.

J. Müller (4) will in *Kaffeesurrogaten* stärkemehlhaltige Substanzen erkennen, indem Er eine Probe der Substanz mit verdünnter Kalilauge schüttelt, filtrirt, das Filtrat mit einer grofsen Menge Wasser verdünnt und Jodlösung hinzufügt. (Jodstärke in alkalischer Flüssigkeit?)

A. H. Allen (5) stellte Versuche an, um eine Methode zu

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 228 aus Pharm. Centralhalle **18**, 398. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **22**, 99. — (3) Ebendaselbst 295. — (4) Arch. Pharm. [8] **1**, 808 in Dingl. pol. J. **208**, 80. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1884; Chem. News **28**, 210, 275, 808.

finden, *reinen Thee zu erkennen*. Er glaubt, dafs die Gegenwart normaler Mengen von Tannin, Gummi und Theïn mafsgebend für die Reinheit einer Theesorte wären, wenigstens liefsen diese Bestimmungen leicht einen frischen Thee von ausgelaugtem und wieder getrocknetem unterscheiden. Zusatz von Catechu oder Schlehenblättern könnten diese Bestimmungen allerdings illusorisch machen. Mineralische Beimengungen (Sand, Eisenfeilspäne u. s. w.) sind natürlich leicht nachzuweisen, die normale Aschenmenge des Thees geht nicht über 5 Proc. In den „chemical News" entspinnt sich eine lange Debatte über diese Fragen (1).

A. Chevallier (2) bespricht in einer ausführlichen Abhandlung die *Chocolade*, ihre Verfälschungen und die Mittel, letztere zu erkennen. Einen Auszug erlaubt die Arbeit nicht.

Th. Garside (3) macht darauf aufmerksam, dafs bei der Bestimmung des *Fettgehalts* der *Milch* mittelst des Lactometers die Temperatur von wesentlichem Einflufs ist. Bei niederer Temperatur erscheinen die abgelesenen Rahmprocente gröfser, als bei höherer.

Zur *Bestimmung von Fett in Milch* schliefst F. N. Macnamara (4) 10 cbcm Milch und ein gleiches Volum von Aether und von Alkohol in eine etwa 50 cbcm fassende Röhre ein, erhitzt 2 Stunden auf 80° C., leert dann die Röhre aus, verdampft bis der Rückstand noch 10 cbcm einnimmt, schüttelt mit Aether aus und wiegt den Rückstand der ätherischen Lösung, nachdem er bei 100° C. getrocknet wurde.

H. Hager (5) macht darauf aufmerksam, dafs zur *Erkennung von Stärke in Milch* eine nicht zu kleine Menge von Jodlösung angewendet werden darf. Die Eiweifskörper der Milch haben die Eigenschaft, sich schnell mit freiem Jod zu verbinden und dabei eine Jodlösung zu entfärben. Erst wenn die Milch mit Jod gesättigt ist, kann letzteres färbend auf die Stärke wirken.

(1) Chem. News **28**, 256, 259, 287, 302. — (2) Aus Arch. Pharm. in Dingl. pol. J. **210**, 396. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 582. — (4) Chem. News **27**, 242. — (5) Pharm. Centralhalle in Dingl. pol. J. **210**, 477.

Th. Brunner (1) berichtet über Analyse der *Frauenmilch*; nach Ihm gelingt die Abscheidung der gesammten Eiweifssubstanzen leicht und vollständig, wenn man die Milch bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit Essigsäure versetzt und in die siedende Flüssigkeit ein indifferentes Salz, z. B. Magnesium- oder Natriumsulfat, bis zur Sättigung einträgt. Man erhält so einen leicht auswaschbaren Niederschlag, der zugleich alles Fett enthält und aus dessen Gewicht nach Abzug der in einer besonderen Portion bestimmten Fettmenge der Eiweifsgehalt ermittelt werden kann.

Alex. Müller (2) bedient sich bei der Analyse *jungen Käses* folgender Methode. Er zieht den über Schwefelsäure getrockneten Käse mehrmals mit Aether aus und erhält durch Verdunsten desselben und Trocknen bis zur Gewichtsconstanz die darin enthaltene Fettmenge. In dem entfetteten leicht pulverisirbaren Käse wird der Stickstoff- und Aschengehalt bestimmt, wonach durch Multiplication der Stickstoffprocente mit 6·25 der Proteïngehalt berechnet wird; die Differenz der fettfreien Trockensubstanz und der Summe von Proteïn ergiebt mit meist hinreichender Genauigkeit die Menge des Traubenzuckers.

J. A. Wanklyn (3) macht einige Mittheilungen über die Prüfung von *Mehl* und *Brod*. Zur Nachweisung von *Alaun* in demselben wendet Er nie weniger als 100 g Mehl und 200 g Brod an, äschert diese Mengen unter Zuhülfenahme eines Sauerstoffstroms ein und behandelt die Asche nicht mit Salzsäure oder Salpetersäure, sondern mit einer bestimmten abgewogenen Menge conc. Schwefelsäure, erhitzt die damit befeuchtete Masse bis Schwefelsäure zu verdampfen beginnt, versetzt mit wenig Wasser und einer gleichfalls abgewogenen Menge von caustischem Kali und fällt die Thonerde aus der Lösung mit Chlorammonium aus. Das Abwägen der Reagentien hat den Zweck, falls in denselben etwas Thonerde enthalten sein sollte, diese

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 452 aus Archiv f. Physiol. 7, 445. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 111. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 3, 827; Arch. Pharm. [3] 3, 525.

jeder Zeit in Rechnung bringen zu können. Um zu untersuchen, ob ein Mehl verdorben ist oder nicht, zieht Er dasselbe mit kaltem Wasser aus. Gesundes Mehl wird wenig Dextrin und Zucker enthalten, der Rückstand des wässerigen Auszugs wird daher ein sehr unbedeutender sein im Verhältnifs zu dem von verdorbenem Mehl, in dem eine gröfsere Menge dieser löslichen Stoffe enthalten sein mufs. 100 g gesundes Mehl geben ungefähr 4·7 g Extract, während verdorbenes Mehl 12 bis 18 g lösliche Extractivstoffe enthält.

Th. Diez (1) bestimmt das dem *Getreidemehl* als Verfälschung zugesetzte *Leguminosenmehl* dadurch, dafs Er das mit Wasser zu einem dünnen Teige angemachte Mehl unter Wasser ausknetet und die nach dem Absetzen des Stärkmehls erhaltene Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zum entstehenden Häutchen abdampft, hierauf filtrirt und mit Essigsäure versetzt, wodurch Legumin als ein in Ammoniak löslicher Niederschlag abgeschieden wird. Auch durch die Beobachtung unter dem Mikroskop, sowie durch den beträchtlich höheren Aschengehalt, läfst sich das Mehl der Hülsenfrüchte erkennen.

Th. Diez (2) schlägt vor, den Phosphorsäuregehalt der *Biere* als Mittel zur Bestimmung ihrer Güte zu verwenden.

Heinr. Brunner (3) ergänzt die bekannte Nachweisung von *Pikrinsäure im Bier* in der Weise, dafs Er den gelbgefärbten Wollfaden mit Ammoniak auszieht, die erhaltene Lösung auf ein kleines Volum eindampft und dann durch Zusatz von einigen Tropfen Cyankaliumlösung die Bildung von Isopurpursäure veranlafst. 1 mg Pikrinsäure soll so in einem Schoppen Bier erkannt werden.

W. Kubicki (4) stellt die Natur der *Bitterstoffe im Bier* nach folgender Methode fest, bei der die Angaben von Dragendorff (5) zu Grunde gelegt wurden. Das Bier wird bis zur Syrupconsistenz eingedampft, dann mit dem 3- bis 4fachen Vo-

(1) N. Jahrb. Pharm. 40, 313. — (2) N. Jahrb. Pharm. 39, 3. — (3) Pharm. Post in Dingl. pol. J. 210, 158. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. 1873, 449 u. 481; Chem. Centr. 1873, 826. — (5) Jahresber. f. 1872, 925.

lum 85proc. Weingeist versetzt, nach 20 bis 24 Stunden von dem abgeschiedenen Gummi, Dextrin u. s. w. abfiltrirt, dann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand nach 10 bis 20stündigem Stehen nochmals filtrirt, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nun zunächst mit Petroleumäther, dann mit Benzin, schliefslich mit Chloroform geschüttelt und der jedesmal erhaltene Auszug in der Kälte verdampft. Darauf wird die saure Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht und dann wieder mit Petroleumäther, Benzin und Chloroform geschüttelt. Die Rückstände dieser verschiedenen Auszüge prüft Er auf folgende Substanzen. A. Aus saurer Lösung erhalten : 1. Petroleumauszug : Pikrinsäure, Capsicin; 2. Benzinauszug : Aloëtin, Daphnin, Quassin, Menyanthin, Cnicin, Absynthinin, Colocynthin, Erythrocentaurin, Gentianbitter; 3. Chloroformauszug : Pikrotoxin, Opiumalkaloïde, Aloëtin, Daphnin, Quassin, Menyanthin, Cnicin, Absynthiin, Colocynthin. B. Aus alkalischer Lösung erhalten : 1. Benzinauszug : Atropin, Hyoscyamin, Strychnin; 2. Chloroformauszug : Morphin, Papaverin, Narceïn; 3. Amylalkohol wird zum Ausschütteln der ammoniakalischen Lösung benutzt, wenn man Grund hat auf Salicin Rücksicht zu nehmen.

V. Griefsmeyer (1) hat eine Methode zur Nachweisung der *schwefligen Säure im Hopfen* angegeben. Er versetzt die filtrirte Hopfenflüssigkeit mit einer Messerspitze voll Natriumamalgam und einigen Tropfen Salzsäure und weist den im Fall einer stattgehabten Schwefelung des Hopfens auftretenden Schwefelwasserstoff mit Bleipapier nach.

S. L. Schenk (2) verwerthet, wie schon Bogomoloff (3), die Absorptionsstreifen, welche eine in verdünnter alkoholischer Lösung angestellte Pettenkofer'sche *Gallenprobe* zeigt, zur Unterscheidung von ähnlichen Reactionen, die man mit Eiweifskörpern, Oelsäure, Amylalkohol u. s. w. erhält. Die Angabe von Bogomoloff, dafs verschiedene Gallensäuren verschiedene Streifen geben, wird von Ihm nicht bestätigt.

(1) Dingl. pol. J. 209, 227. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 119 aus Centralbl. der med. Wissensch. 1872, 711. — (3) Jahresber. f. 1868, 898.

R. Godeffroy (1) giebt Vorschriften für die *Untersuchung von Harn.* Er bespricht die Nachweisung der in gesundem Harn gewöhnlich enthaltenen Substanzen, und zeigt, wie die Zusammensetzung des Harnes bei bestimmten Krankheiten sich ändert. Die sehr detaillirte Arbeit erlaubt keinen Auszug.

A. Hilger (2) empfiehlt zur genauen quantitativen *Jod*bestimmung im *Urin*, 40 cbcm des Harns mit 20 cbcm Barytlösung zur Abscheidung der Phosphate und Sulfate zu erhitzen, hierauf zu filtriren, mit Salzsäure anzusäuern und mit titrirter Chlorpalladiumlösung die Jodmenge festzustellen. Als Titrirflüssigkeit verwendet Er eine Chlorpalladiumlösung, von welcher 10 cbcm 0·0119 Jod entsprechen und deren Titer mittelst Jodkaliumlösung festgestellt ist. Die Titration erfolgt am sichersten, wenn man 10 bis 20 cbcm der Palladiumlösung abmifst, in einer mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Flasche im Wasserbad erhitzt und von der auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Harnlösung so lange zusetzt, bis alles Palladium als Palladiumjodür ausgefällt ist, was man mittelst kleiner abfiltrirter Proben erkennt.

W. Manasseïn (3) hat die von Roberts empfohlene Methode, den *Zuckergehalt* im *Urin* durch die Differenz des spec. Gewichts vor und nach der Gährung zu bestimmen, an zwei Diabeteskranken geprüft und gefunden, dafs man, um Zuckerprocente zu erhalten, je 0·001 Differenz mit 0,219 zu multipliciren oder mit 4·56 zu dividiren habe.

J. Nowak (4) theilt mit : 1) dafs bei der *Harnstoff*bestimmung mittelst salpeters. Quecksilberoxydlösung in dem entstehenden Niederschlag nur ein Theil des in der Flüssigkeit enthaltenen Harnstoffs sei und dafs dieser Niederschlag nicht aus einer Verbindung von 1 Mol. Harnstoff und 4 Mol. Quecksilberoxyd bestehe, sondern dafs die Menge Quecksilberoxyd eine

(1) Aus Zeitschr. des allgem. österreich. Apothekervereins 1872, Nr. 32 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. 22, 400. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 342 aus Sitzungsber. phys.-med. Soc., Erlangen 1873. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 236 aus Centralbl. d. med. Wissensch. 1872, 531. — (4) Chem. Centr. 1873, 154.

kleinere sei; 2) dafs die gröfsere Menge des Harnstoffs an 4 Mol. Quecksilber gebunden sich in der Flüssigkeit befinde; 3) dafs der zur Erlangung der Endreaction mit Sodalösung erforderliche Ueberschufs von freiem Quecksilberoxyd 1·15 mg per cbcm betrage.

M. Boymond (1) empfiehlt zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs die Zersetzung desselben durch das Millon'sche (2) Reagens und Wägen der entweichenden Gase. Er bedient sich dazu des Geifsler'schen Kohlensäureapparats, indem Er zum Trocknen der entweichenden Gase eine Mischung von Eisenvitriol und conc. Schwefelsäure, um salpetrige Säure zurückzuhalten, anwendet. — C. Neubauer (3) bemerkt dazu, dafs Er mit Ausnahme der zum Trocknen bestimmten Mischung diese Methode schon vor 20 Jahren (4) angewandt und beschrieben habe.

Yvon (5) beschreibt einen einfachen Apparat „Urometer" zur Bestimmung des *Harnstoffs* mittelst unterbromigs. Natron. Derselbe besteht aus einer etwa 40 cm langen Röhre, deren oberes Viertel durch einen Glashahn abgeschlossen werden kann. Beide Theile sind in Zehntelcubikcentimeter eingetheilt. Der längere Theil wird durch Oeffnen des Hahns und Eintauchen in eine tiefe Quecksilberwanne mit Quecksilber gefüllt. Man bringt nun 3 bis 4 cbcm des zu untersuchenden Harns in den oberen kürzeren Theil und läfst denselben durch vorsichtiges Oeffnen und Schliefsen des Hahns in den mit Quecksilber gefüllten Theil der Röhre eintreten, ohne dafs Luft mit hineindringt; der obere Theil wird dann zuerst mehrmals mit Wasser nachgewaschen, dann mit unterbromigs. Natron gefüllt, das auf demselben Wege in die untere Röhre gelangt, wobei augenblicklich die Zersetzung beginnt. Das entwickelte Stickstoffvolum kann dann direct abgelesen und unter Beobachtung der nöthigen Correctionen auf sein Gewicht berechnet werden.

(1) Ann. chim. phys. [4] **29**, 351; Zeitschr. anal. Chem. 1873, 340. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 991. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 340. — (4) Jahresber. f. 1853, 702. — (5) Bull. soc. chim. [2] **19**, 3.

R. Maly (1) ergänzte die Angaben (2) von Salkowski und Schwanert über die *Bestimmung der Harnsäure*. Er kommt zu folgenden Resultaten. Harnsaures Silber scheint ein für sich nicht existenzfähiger Körper zu sein. In viel freiem Ammoniak ist Silber mit Harnsäure gleichzeitig löslich, wenn fremde Salze nur in geringen Mengen vorhanden sind. Bei Gegenwart von Salzen der Alkalien und alkalischen Erden und freiem Ammoniak giebt Harnsäure mit Silber in verschiedenen Verhältnissen Doppelsalze, welche weifs, gelatinös-flockig und sehr schwer löslich sind. Diese Doppelsalze können benutzt werden in Fällen, wo Salzsäure Harnsäure nicht mehr abscheidet, diese auszufällen und nachzuweisen.

Jul. Müller (3) hat erbsengrofse *Harnsteine* untersucht, die aus reinem *Cystin* bestanden. Zur Erkennung desselben schlägt Er vor, es in Kalilauge zu lösen und die verdünnte Lösung mit Nitroprussidnatrium auf Schwefelkalium zu prüfen.

J. Steinberg (4) benutzt zur Bestimmung der absoluten *Blutmenge* die spectral-analytische Methode von W. Preyer (5), indem Er die in der Waschflüssigkeit enthaltene Blutmenge in der Weise ermittelt, dafs Er in zwei Hämatinometer gleiche Blutmengen bringt und nun so lange in das eine Wasser, in das andere Waschwasser giefst, bis beide gerade grüne Strahlen hindurchlassen. Da die Waschflüssigkeit schon Blut enthält, so wird man von derselben weniger gebrauchen, woraus sich dann die darin enthaltene Blutmenge berechnen läfst.

F. L. Sonnenschein (6) benutzt eine durch Essigsäure oder dreibasische Phosphorsäure stark angesäuerte Lösung von Natriumwolframat zur *Nachweisung von Blut*. Eine solche Lösung giebt nämlich mit Lösungen von Proteïnsubstanzen Niederschläge, die beim Erhitzen unter der Flüssigkeit auf ein kleines

(1) Ann. Chem. Pharm. **165**, 315; Chem. Centr. 1873, 119. — (2) Jahresber. f. 1872, 941. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 234. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 233 aus Arch. Physiol. **7**, 101. — (5) Jahresber. f. 1866, 737. — (6) Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medicin, neue Folge, **17**; Chem. Centr. 1873, 423; Dingl. pol. J. **210**, 59.

Volum zusammenschrumpfen und nach dem Erkalten zu festen zerreiblichen Körpern erstarren. Nicht zu scharf getrocknet lösen sich die Niederschläge beim Erwärmen in alkalischen Lösungen, namentlich in Ammoniak. Blut giebt beim Auflösen des Niederschlages in Ammoniak eine charakteristisch grünroth dichroïsirende Flüssigkeit. Zur Nachweisung von Blutflecken muſs man die befleckten Stellen mit Wasser auslaugen und die filtrirte Lösung mit dem obigen Reagens fällen. Die Färbung der ammoniakalischen Lösung des Niederschlages ist auch dann noch deutlich, wenn der wässerige Auszug des Blutfleckes kaum gefärbt erschien. Aus der ammoniakalischen Lösung kann man durch Säuren den Niederschlag wieder abscheiden und dann zur Nachweisung von Stickstoff (Cyanbildung beim Schmelzen mit Natrium) oder nach dem Einäschern zur Nachweisung des Eisengehaltes vom Blut benutzen. Molybdänsäure kann die Wolframsäure hier ersetzen.

P. Schützenberger und Ch. Risler (1) bestimmen den Gehalt an *Sauerstoff im Blut oder Wasser*, indem Sie auf diese Flüssigkeiten einen Ueberschuſs einer Lösung von Natriumhydrosulfit in einem Gefäſse einwirken lassen, aus welchem durch Wasserstoff alle Luft verdrängt ist. Den nicht oxydirten Ueberschuſs von Natriumhydrosulfit bestimmen Sie durch Zufügung einer Lösung von Indigcarmin von bekanntem Wirkungswerth. Die Lösung von Natriumhydrosulfit bekommt man durch Einwirkung von saurem Natriumsulfit auf Zink bei Luftabschluſs und Fällen des gelösten Zinks durch Kalk. Ihre Concentration wird durch eine ammoniakalische Kupferoxydlösung bestimmt. Sie beobachteten, daſs bei letzter Reaction 1 Atom an Kupfer gebundener Sauerstoff im Stande ist 2 Mol. Natriumhydrosulfit zu oxydiren. Bei der Reaction wird Natriumhydrosulfit in saures Sulfit verwandelt [S(HO)(NaO) + O = SO(HO)(NaO)]. Wenn man also gleiche Moleküle Kupferoxyd und Natriumhydrosulfit auf einander wirken läſst, wird nur die Hälfte des disponibeln

(1) Compt. rend. **76**, 440, 1214; Bull. soc. chim. [2] **19**, 152; **20**, 145.

Sauerstoffs des Kupferoxyds zur Oxydation des Hydrosulfits nach obiger Reactionsgleichung benutzt. Nicht allein der Sauerstoff des Kupferoxyds, auch freier in Wasser oder Blut gelöster Sauerstoff wirkt in der Kälte in ganz analoger Weise. Schützenberger und Risler nehmen an, dafs die eine Häfte des Sauerstoffs zur Bildung von Wasserstoffperoxyd verwendet werde. Wenn man sauerstoffhaltiges Wasser mit Indigo stark färbt, dann durch Natriumhydrosulfit genau entfärbt und nun das Gemisch auf 40° C. erwärmt, so färbt es sich wieder blau. Nach wiederholtem Entfärben mit Natriumhydrosulfit tritt diese Bläuung wieder auf, bis man die Menge von Natriumhydrosulfit gebraucht hat, die auch in der Kälte nöthig gewesen wäre. Man titrirt nun den Sauerstoffgehalt in Wasser in folgender Weise: 250 cbcm Wasser von 50 bis 60° C. und 100 cbcm einer Indigolösung von bekanntem Gehalt (z. B. pro 1 cbcm 0·03 cbcm Sauerstoff entsprechend) werden mit einander gemischt, die Flüssigkeit durch Natriumhydrosulfit genau entfärbt, sodann 100 cbcm des sauerstoffhaltigen Wassers zugesetzt und die nach einigen Minuten wieder auftretende blaue Färbung durch Natriumhydrosulfit aufs Neue beseitigt. Das hier verbrauchte Volum der Natriumhydrosulfitlösung entspricht der vorhandenen Menge von Sauerstoff. Blut wird ebenso auf seinen Sauerstoffgehalt geprüft, man mufs aber hier dem Gemisch von vorn herein 50 cbcm Wasser zusetzen, in dem 10 Proc. Kaolin suspendirt sind. Dadurch wird die Flüssigkeit weniger durchsichtig und läfst die Farbe leichter erkennen.

Quinquaud (1) benutzt diese Methode zur Bestimmung des Gehaltes an *Hämoglobin* im Blut. Je mehr Hämoglobin ein Blut enthält, um so mehr Sauerstoff nimmt es beim Schütteln mit Luft auf. Bestimmt man aber die Menge von Sauerstoff, die Blut beim Schütteln mit Luft während 5 Minuten aufnimmt, so kann man auf den Gehalt an Hämoglobin zurückschliefsen. 1000 g Menschenblut, enthaltend 125 g Hämoglobin, absorbiren

(1) Compt. rend. **76**, 1489; Bull. soc. chim. [2] **20**, 161.

260 cbcm Sauerstoff. Hühnerblut nimmt pro Liter 170 cbcm Sauerstoff auf, es müfste demnach im Liter 82 g Hämoglobin enthalten, eine Zahl, welche genau mit der übereinstimmt, welche Hoppe-Seyler berechnete aus dem Eisengehalte des Hühnerblutes.

E. Reichardt (1) veröffentlichte die Resultate von *Analysen von Fleischextract.* Er untersuchte Buschenthal's Fleischextract im Jahre 1870 und 1873 und fand während dieser Zeit keine Aenderung der eingeführten Waare.

	1870	1873
In Weingeist löslich	80·76 bis 81·24 Proc.	80·15 Proc.
Wassergehalt	16 bis 17 Proc.	15·92 „
Stickstoff	9·56 bis 9·99 Proc.	9·47 „
Fett und Eiweifs	0·2 Proc.	0·19 „
Asche	21·36 „	21·3 „
Phosphorsäure	6·1 „	5·92 „
Kali	9·0 „	8·87 „
Natron	2·3 „	2·46 „

Die Zahlen stimmen ganz mit denen überein, welche bei der Analyse des Fleichextracts von Fray Bentos erhalten wurden.

Apparate

R. Arendt (2) beschreibt ein *chemisches Laboratorium* für niedere und höhere Schulen, welches überallhin leicht transportirt und aufgestellt werden kann, und welches den Zweck hat, die Einführung der Chemie als Unterrichtsgegenstand in Schulen zu erleichtern.

T. Beesly (3) beschreibt ein mit den gewöhnlichen Hülfsmitteln eines Laboratoriums herzustellendes *Eudiometer zur Gasanalyse.*

(1) Arch. Pharm. [3] **3**, 399; Dingl. pol. J. **210**, 389. — (2) Chem. Centr. 1873, 554. — (3) Chem. News **28**, 295.

F. Mohr (1) ein solches zur *chemisch-technischen Gasanalyse.*

E. Reichardt (2) einen einfachen Apparat *zum Auffangen und Bestimmen* in Wasser gelöster *Gase.*

B. Wackenroder (3) hat einen Apparat zur genauen und raschen Bestimmung der *Kohlensäure* in Saturationsgasen construirt.

F. Mohr (4) beschreibt eine *Vorrichtung zum Binden lästiger Gase.*

C. J. Woodward (5) eine neue Art von *Gasentwicklungsapparaten.*

A. Sauer (6) verwendet die Kempf'sche Waschflasche als *Gasentwicklungsapparat.*

Nach R. Fresenius (7) vermeidet man die bei Anwendung von *Wasserstoffapparaten* häufig eintretenden Explosionen dadurch, daſs man am Ausgangsende des Apparats ein Röhrchen einschaltet, welches zwischen Baumwolle eingepreſste Scheibchen Drathnetz enthält.

Nach J. Löwe (8) kann man das Ansetzen von Krystallen und dadurch herbeigeführtes Verstopfen des Kipp'schen *Gasentwicklungsapparats* durch Ueberziehen der in die untere Kugel hinabreichenden Röhre mit Talg verhindern.

Loth. Meyer (9) beschreibt einen *Druckregulator* zur Bestimmung von Siedepunkten bei constantem Druck.

H. Bunte (10) einen Apparat *zur Bestimmung des Siedepunktes* bei normalem Barometerstand.

Gscheidlen (11) einen Apparat zum *Mischen* zweier Flüssigkeiten bei Abschluſs der Luft.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 290. — (2) Arch. Pharm. [3] **3**, 288. — (3) Dingl. pol. J. **208**, 294. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 149. — (5) Chem. News **28**, 209. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 177. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 73. — (8) Dingl. pol. J. **209**, 25. — (9) Ann. Chem. Pharm. **165**, 303; Zeitschr. anal. Chem. 1873, 203; dieser Bericht S. 32. — (10) Ann. Chem. Pharm. **168**, 139; Zeitschr. anal. Chem. 1873, 437; dieser Bericht S. 33. — (11) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1403.

R. Muenke (1) beschreibt ein *Universalstativ*, das Festigkeit, leichte Handhabung und ausgedehnteste Anwendbarkeit in sich vereinigt.

M. Heriot und R. Biggs (2) beschreiben eine Modification der Mohr'schen *Quetschhahnbürette*.

R. Pribram (3) ein *Bürettengestell* und einen neuen *Gasbrenner*.

F. v. Heyden (4) einen *Apparatenhalter* bei der Elementaranalyse.

J. M. Merrick (5) empfiehlt die von Kemp (6) modificirte Form des Will-Varrentrapp'schen *Stickstoffapparats*.

R. Bunsen (7) hebt in einer Erklärung die Prioritätsansprüche von Sprengel auf das Princip der *Wasserluftpumpe* wiederholt hervor.

H. Sprengel (8) theilt hierauf noch einige Daten zur Geschichte der *Wasserluftpumpe* mit.

D. Mendelejeff, M. Kirpitschoff und G. A. Schmidt (9), desgleichen C. Rennard (10) geben eine genaue Beschreibung und Theorie der Jagn'schen *Pulsirpumpe* (11) (pompe syrène), wozu Jagn (12) eine Bemerkung macht.

H. Lasne (13) beschreibt einen neuen *Aspirator* zum Zweck der Evacuation.

Himly (14) berichtet über eine neue, von Schorer aus Lübeck erfundene *Wasserluftpumpe*, welche ganz aus Metall gefertigt ist und darauf beruht, daſs ein Wasserstrahl durch eine Röhre mit einer gewissen Geschwindigkeit hindurchflieſst, während in dieselbe ein anderes Rohr einmündet, das mit dem zu evacuirenden Gefäſs in Verbindung steht.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 485. — (2) Monit. scientif. [3] **8**, 1010. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 299. — (4) Zeitschr. anal. Chem 1878, 304. — (5) Am. Chemist (1878) **4**, 15. — (6) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 956. — (7) Ann. Chem. Pharm. **165**, 159. — (8) Ann. Chem. Pharm. **167**, 62; Chem. News **37**, 49; Phil. Mag. [4] **45**, 153. — (9) Ann. Chem. Pharm. **165**, 68. — (10) Russ. Zeitschr. Pharm. 1878, 257. — (11) Jahresber. f. 1872, 946. — (12) Ann. Chem. Pharm. **166**, 208; Pogg. Ann. **149**, 317. — (13) Bull. soc. chim. [2] **19**, 291. — (14) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1401.

A. E. Foote (1) beschreibt eine Modification der Jagn-schen *Wasserluftpumpe.*

E. Fleischer (2) eine einfache *Filtrirvorrichtung* nach Bunsen'schem Princip.

E. M. Morley (3) und H. W. Wiley (4) beschreiben automatisch wirkende *Filtrirapparate.*

E. Bohlig (5) einen Apparat zum *Nachfüllen* von Flüssigkeiten und *Auswaschen* von Niederschlägen.

M. C. Cooke (6) benutzt wie Oster (7) das durch Abkühlung in einem mit Wasserdampf gefüllten Gefäfs entstehende Vacuum zur raschen *Filtration.*

P. Weifskopf (8) beschreibt einen *Heifswassertrichter.*

A. Heintz (9) beschreibt ein *Dampfprefsfilter,* welches die Wirkung des Filtrirens mittelst der Luftpumpe, des Pressens und des Auslaugens durch Dämpfe combinirt, und das sich besonders zum Ausziehen breiiger und ähnlicher Substanzen eignen soll.

C. E. Munroë (10) empfiehlt *Filter* aus unglasirtem Porcellan.

F. Mohr (11) hält manche deutsche *Filtrirpapiere* für besser, als das schwedische mit dem Wasserzeichen J. H. Munktell.

J. Müller (12) giebt auf Grund eigener Versuche an, dafs die aus *poröser Kohle* verfertigten *Wasserfilter* Pilzsporen und Bacterien nicht zurückhalten.

C. Zulkowsky (13) beschreibt einen einfach construirten *Extractionsapparat,* welcher die ununterbrochene Einwirkung des flüchtigen Lösungsmittels auf den zu extrahirenden Körper gestattet.

(1) Sill. Am. J. [3] **6**, 360. — (2) J. pr. Chem. [2] **7**, 75. — (3) Sill. Am. J. [3] **6**, 214. — (4) Sill. Am. J. [3] **5**, 350. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 301. — (6) Chem. News **27**, 261. — (7) Jahresber. f. 1872, 947. — (8) Dingl. pol J. **209**, 25. — (9) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 819; Dingl. pol. J. **209**, 256. — (10) Monit. scientif. [3] **3**, 1010. — (11) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 148. — (12) Dingl. pol. J. **208**, 450. — (13) Dingl. pol. J. **208**, 298; Zeitschr. anal. Chem. 1873, 303.

E. Simon (1) hat einen *Extractionsapparat* zur quantitativen Fettbestimmung construirt.

A. Weinhold (2) beschreibt einige abgeänderte *Giftheber*.

J. Sedlaczek (3) einen durch ein Kugelventil wirkenden *Heber*.

A. Gawalowski (4) einen neuen *Säureheber* und ein *Verfahren* um *Flüssigkeiten* ohne Verlust rasch *abzudampfen*.

F. Mohr (5) beschreibt eine neue *Weingeistlampe*.

L. Forguignon und A. Leclerc (6) einen *Ofen* zur Erzeugung hoher Temperaturen.

Armin Junge und K. Mitzopulos (7) beschreiben ein verbessertes *Kautschuklöthrohrgebläse*.

W. Gibbs (8) hat einen eigenthümlichen ringförmigen *Gasbrenner* construirt, um Flüssigkeiten in einem Tiegel ohne Verlust einzudampfen; ferner hat Er den Rose'schen Tiegel (9) in der Weise modificirt, dafs Er eine poröse Thonscheibe oberhalb der Substanz in den Tiegel einsetzt, um ein mechanisches Mitgerissenwerden von Substanz beim Glühen im Gasstrom zu vermeiden.

S. Zavaglia (10) hat eine *Vorrichtung* construirt, um eine bestimmte Menge Flüssigkeit zu *verdampfen*.

H. Sprengel (11) beschreibt ein *Dampfbad* für Temperaturen von 100 bis 200°. Dasselbe ist aus Blei gefertigt und mit Schwefelsäure von dem gewünschten Siedepunkt gefüllt; eine Kühlvorrichtung aus Blei oder Glas verhindert die Verdampfung des Wassers.

F. A. Cairns (12) benutzt die Mariotte'sche Flasche zur Speisung *continuirlicher Wasserbäder*.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 179. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 425. — (3) Pogg. Ann. **148**, 333; Dingl. pol. J. **208**, 24. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 181. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 291. — (6) Compt. rend. **76**, 116; Zeitschr. anal. Chem. 1873, 304. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 210. — (8) Chem. News **28**, 30. — (9) Jahresber. f. 1860, 643. — (10) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 142 (Corresp.). — (11) Chem. Soc. J. [2] **11**, 458; Monit. scientif. [3] **3**, 1009. — (12) Am. Chemist (1873) **4**, 14.

E. Kopp (1) empfiehlt ein *Quecksilberbad* zu Schmelzpunktsbestimmungen.

F. Mohr (2) berichtet über Correction des *Platintiegelgewichts*.

G. J. A. Artopé (3) beschreibt einen *Exsiccator*, in welchem der erkaltete Tiegel auch gewogen werden kann.

H. Sprengel (4) beschreibt eine modificirte Form eines *Pyknometers* zur specifischen Gewichtsbestimmung.

Rühlemann (5) beschreibt einen *Barometer* mit selbstthätigem Registrirapparat.

F. Kohlrausch (6) ein empfindliches *Variationsbarometer*.

Hans und Hermary (7) ein sogenanntes absolutes *Barometer*.

A. Mitscherlich (8) beschreibt eine *Quecksilberluftpumpe*.

H. Vogel (9) beschreibt eine *Laterna magica*, welche zur Reproduction und Vergröfserung kleiner Holzschnitte u. s. w. besonders geeignet ist.

A. R. Leeds (10) empfiehlt einen von Blake construirten Apparat (Blake Crusher) zum *Pulverisiren* von Mineralien u. s. w.

Th. J. Covell (11) empfiehlt und beschreibt eine *Handmühle* für den pharmaceutischen Gebrauch.

E. R. Squibb (12) beschreibt eine neue Form eines *Colatoriums*.

J. Harrop (13) beschreibt eine *Kräuterpresse*.

O. Facilides (14) empfiehlt einen *Kitt* zum Dichten von Korkstopfen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 210. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 150. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 209. — (4) Monit. scientif. [3] **3**, 1010. — (5) Dingl. pol. J. **207**, 464 aus Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ingenieure 1873, **17**, 58. — (6) Pogg. Ann. **150**, 423. — (7) Compt. rend. **77**, 121. — (8) Pogg. Ann. **150**, 420. — (9) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1345. — (10) Am. Chemist 1873, **3**, 453. — (11) Am. Pharm. Ass. Proc. 1872, 180. — (12) Am. Pharm. Ass. Proc. 1872, 182. — (13) Am. Pharm. Ass. Proc. 1872, 179. — (14) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 211.



Technische Chemie.

Metalle, Legirungen.

Ad. Leibius (1) *gewinnt das Gold*, welches bei dem von Miller (2) vorgeschlagenen Affinirungsverfahren mit Chlorgas in das Chlorsilber eingeht durch Einwirkung von Soda auf das Chlorsilber. Das Chlorsilber wird unter einer Decke von Borax eingeschmolzen und darauf Soda allmählich zugesetzt. Bei directer Einwirkung von Soda auf Chlorsilber entstehen durch heftiges Spritzen Verluste. Auf 230 Gewichtstheile Chlorsilber wendet man 16 bis 20 Gewichtsth. Soda an, man bekommt dadurch Gold mit 870 bis 880 pro Mille Feingehalt. Durch einmalige Behandlung des Chlorsilbers mit Soda ist ihm nicht alles Gold zu entziehen, es liefert ein Silber bei der Reduction, das noch 0·2 bis 0·5 pro Mille Gold enthält. Wendet man aber bei einer zweiten Behandlung des Chlorsilbers mit Soda auf 200 Gewichtsth. nur 3 Gewichtsth. Soda an, so wird es ganz goldfrei. — Chlorsilber, welches viel Kupfer enthält, ist sehr schwer durch Soda zu reinigen; in diesem Falle ist es besser die Metalle aus dem Chlorsilber abzuscheiden und diese auf nassem Wege von einander zu trennen.

(1) Chem. News **37**, 121; Chem. Centr. 1878, 371; Dingl. pol. J. **228**, 342. — (2) Jahresber. f. 1870, 1071.

Um *Münzen* zu bekommen, welche ihrem Gewichte und ihrem Werthe nach in das Decimalsystem passen, schlägt Peligot (1) vor, Stücke zu prägen, welche bei einem Gewichte von 10 g 20 Frank werth sind. Solche Stücke liefsen sich herstellen aus einer der folgenden Legirungen:

Gold	580	581	580	580
Kupfer	354	361	372	360
Zink	66	58	48	60
	1000	1000	1000	1000.

Diese Legirungen besitzen ein spec. Gewicht von 12·8, während das Gold von $^{900}/_{1000}$ Feingehalt das spec. Gewicht 17·1 besitzt. Die Legirungen wurden erhalten durch Zusammenschmelzen von Zwanzigfrankstücken mit Messing.

d'Abbadie (2) macht zu diesem Vorschlage Bemerkungen, in denen das Handelsverhältnifs der neuen Münzen zu dem Gelde anderer Staaten besprochen wird. Auch Léon (3) spricht sich über den Vorschlag von Peligot aus.

Fr. Prime (4) schildert die *in Chili angewandte Methode der Amalgamation.* Die zerkleinerten und geschlämmten Erze werden mit einer Kochsalzlösung zu einem dicken Teig angemacht, in welchem auf 100 Th. verarbeitetes Erz 5 Th. Kochsalz enthalten sind. Mit diesem Gemisch wird eine Kupferchlorürlösung in die Rotationsfässer gebracht, welche erhalten wurde durch Versetzen einer Kupfervitriollösung von 20° B. mit Kochsalz bis zur Sättigung und nachheriges Erhitzen der so erhaltenen Kupferchloridlösung mit metallischem Kupfer, bis bei einer Verdünnung von 50 cbcm der Lösung mit 1 l Wasser alles Kupfer als Oxychlorür niederfällt. Das Gemisch von Erz, Salzlösung und Kupferchlorür wird nun 20 bis 30 Minuten in dem Rotationsgefäfse bewegt, dann wird Quecksilber zugefügt und zwar 20 bis 25mal so viel, als Silber in dem verarbeiteten Erz enthalten ist. Nach dem Zusatz von Quecksilber läfst

(1) Compt. rend. **76**, 1441. — (2) Compt. rend. **76**, 1452. — (3) Compt. rend. **77**, 220. — (4) Am. Chemist **4**, 87.

man noch etwa 6 Stunden rotiren. Ist das Erz reich an Chlorsilber oder Bromsilber, so setzt man 100 Th. Quecksilber 25 Th. Blei hinzu. Dadurch wird einer Chlorirung des Quecksilbers und damit zugleich einem Verluste an Quecksilber vorgebeugt, der dadurch entstehen kann, dafs das Quecksilber durch oberflächliche Chlorirung in Tropfen vertheilt wird, die sich nicht wieder mit einander vereinigen. Der Verlust an Quecksilber ist durch den Bleizusatz auf $^1/_5$ gegen früher erniedrigt. Das Amalgam wird schliefslich mit Wasser von mechanischen Verunreinigungen, durch Anwendung von 2 Th. Ammoniumcarbonat auf 100 Th. Amalgam von einem etwaigen Gehalt an Kupferverbindungen befreit und dann der Destillation unterworfen.

Nach Fonseca (1) benutzt man jetzt in Chili bei der *Amalgamirung der Silbererze* Kupferchlorür, welches auf Schwefelsilber nach der Gleichung wirkt :



$$Ag_2S + Cu_2Cl_2 = 2\,Ag + CuS + CuCl_2.$$

Das Kupferchlorür gewinnt man durch Sättigung einer Lösung von Kupfervitriol mit Kochsalz und Kochen dieser Lösung mit Kupferspänen. Die zermahlenen Erze werden zuerst mit der Kupferlösung allein, darauf nach Zusatz von Quecksilber (auf 1 Th. Silber 20 bis 25 Th. Quecksilber) in Tonnen gerührt. Durch Waschen mit Wasser wird das Amalgam nachher gereinigt, etwa vorhandenes Kupferoxyd durch Ammoniakcarbonat entfernt. — Enthält das Erz Chlor- oder Bromsilber, so fügt man 25 Proc. des Silbergehaltes an Blei zu, man veranlafst dadurch die Bildung von Chlorblei und vermeidet Quecksilberverlust.

v. Schrötter (2) wendet folgendes Verfahren an zur Verarbeitung der *Tellurschliche* von Nagyág in Siebenbürgen. Die Schliche wird durch Behandlung mit verdünnter und erwärmter concentrirter Salzsäure von vielen fremden Körpern, namentlich auch theilweise von Antimon und Arsen befreit; darauf wird

(1) Revue des Mines in Dingl. pol. J. **208**, 396. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 552.

die Schliche mit Königswasser erhitzt, so lange dieses noch einwirkt, sodann wird filtrirt und der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird durch Eindampfen von Salpetersäure befreit, sodann mit Eisenvitriol versetzt zur Abscheidung des gelösten Goldes. Etwa mit dem Golde gefälltes Tellur beseitigt man durch Schmelzen des Metalles unter Soda und Salpeter. Die goldfreie Lösung wird zur Gewinnung des Tellurs mit Zink oder schwefliger Säure versetzt. Statt dieser Methode zu folgen kann man aus der durch Königswasser gewonnenen Lösung Gold und Tellur durch schweflige Säure fällen und den Niederschlag nachher mit Salpetersäure behandeln. Die dabei entstehende tellurige Säure kann man in Salzsäure lösen, nachdem alle Salpetersäure durch Waschen entfernt ist. — Der in Königswasser nicht gelöste Rückstand enthält neben Quarz Chlorsilber, Bleichlorid, Bleisulfat, Antimonoxychlorid. Um das Silber zu gewinnen trennt man die Metallverbindungen durch Sieben von den gröberen Quarzkörnern, reducirt die Metalle aus der breiigen Masse durch Zinkblech, erhitzt sodann unter Zusatz von etwas Blei bis das Chlorzink verflüchtigt ist, und entzieht den Metallen schliefslich durch kochende Schwefelsäure das Silber.

G. Brigel (1) giebt eine Beschreibung der Eigenschaften des reinen *Bleies*, so wie des Einflusses, den fremde Körper auf die Eigenschaften und die technische Verwendbarkeit des Metalles ausüben. Die Abhandlung enthält viel längst Bekanntes. — *Hartblei* (2) erhält man durch Zusammenschmelzen von 5 Gewth. Blei mit 1 Gewth. Schwefelantimon oder durch Schmelzen eines Gemisches von 2 Th. Bleiglätte mit 1 Th. Schwefelantimon. Die erhaltenen Reguli bestehen aus Schwefelblei und Antimonblei.

Moulin und Dolé (3) gewinnen das *Zinn aus Weifsblechabfällen*, indem Sie gasförmige Salzsäure in Kammern treten

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 191; Dingl. pol. J. **207**, 490. — (2) Pol. Notizbl. 1873, Nr. 16 in Dingl. pol. J. **210**, 235. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1138; Dingl. pol. J. **210**, 318.

lassen, die mit den Abfällen locker gefüllt sind. Sobald das Eisen im Blech angegriffen wird, unterbricht man den Salzsäurestrom, nimmt durch Wasser das entstandene Chlorzinn fort und fällt durch Zink oder Eisen das Metall aus dieser Lösung. Nach dem Waschen des niedergeschlagenen Pulvers mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser wird dasselbe getrocknet und geschmolzen.

Aus Nord-Carolina (1) kommen günstige Berichte über den von Hunt und Douglas vorgeschlagenen *Kupfergewinnungsprocefs* (2).

A. Tresca (3) bestimmte die physikalischen Eigenschaften von drei *Bronzen*. Die Resultate der Arbeit sind in einer längeren Abhandlung niedergelegt, welche einen Auszug nicht gestattet. — Von verschiedenen Seiten wurden die Resultate von Versuchen bekannt gemacht, welche angestellt wurden, um die Festigkeit der *Phosphorbronze* (4) mit der der gewöhnlichen Bronze zu vergleichen. Versuche in der Gewerbeacademie in Berlin führten zu dem Resultate, dafs ein Stab von Phosphorbronze bei einer Belastung von 200 Ctr. pro Quadratzoll erst bei 408230 Dehnungen zerrifs, während gute gewöhnliche Bronze unter denselben Verhältnissen nur 420 Dehnungen ertrug. Unter derselben Spannung brach Phosphorbronze bei 862980 Biegungen, gewöhnliche Bronze schon nach 102650 Biegungen. R. Jenny in Wien fand :

Elasticitätsmodul für die Längendehnung	Zugfestigkeit an der Elasticitätsgrenze	Zugfestigkeit an der Bruchgrenze
9857 kg pro qmm	13·74 kg pro qmm	40·40 kg pro qmm.

Uchatius beobachtete an Phosphorbronze für Geschützröhren :

	Absolute Festigkeit kg pro qcm	Elasticitätsgrenze kg pro qcm	Streckung Proc.
Phosphorbronze Nr. 4	3600 bis 3340	600 bis 400	20·66 bis 14·66
Nr. 5	5660 bis 5540	3800 bis 2800	1·6 bis 2·26
Krupp's Geschützstahl	5000	1000	11
Normale Geschützbronze	2200	385	15.

(1) Berg. Hütt. Ztg. 1872, Nr. 49; Dingl. pol. J. **207**, 60. — (2) Jahresber. f. 1870, 1081. — (3) Compt. rend. **76**, 1232. — (4) Deutsche Industrieztg. 1873, Nr. 32 in Dingl. pol. J. **209**, 186.

Zu ähnlichen Resultaten kam D. Kirkaldy. — Schiffsplatten von Phosphorbronze verloren durch sechsmonatlichen Aufenthalt im Seewasser 1·158 Proc., während Kupferbleche 3·058 Proc. unter denselben Verhältnissen verloren. G. Höper u. Comp. in Iserlohn verarbeiten schon jetzt Phosphorbronze in grofsem Mafsstabe.

Das Hannoversche Wochenblatt für Handel und Gewerbe (1873, Nr. 36) (1) schildert die Eigenschaften und die technische Verwendung des *Nickels*. Aus dem Aufsatze mögen nur folgende statistische Notizen hier Platz finden : *Preufsen* lieferte aus seinen Hütten an Nickelproducten 1869 : 8685 Centner im Werthe von 388,202 Thalern, 1870 : 9274 Centner im Werthe von 548,064 Thalern. An Nickelerzen gewann man 1870 in Preufsen nur 62 Ctr. (Werth 489 Thaler). *Sachsen* lieferte 1870 in seinen Hütten 1343 Centner Nickel (Werth 128,236 Thaler). *Baden* producirte 376 Ctr. Nickel (Werth 18,800 Thaler). *Ungarn* lieferte 1869 : 133,600 Pfund Nickel (44,800 Pfund Kobalt). *Norwegen* producirte 1869 : 1200 Ctr. Nickelstein mit 60,000 Pfund Nickel. *Schweden* erzeugte 1868 : 2400 Ctr. Nickelstein mit 120,000 Pfund Nickel. *Grofsbritannien* verarbeitete 1870 nur 10 Ctr. Nickelerze (Werth 180 Thaler). *Belgien* gewann 1870 : 2·5 Tonnen Nickelerze im Werth von 8667 Thalern. — Die gröfste Nickelgrube befindet sich zu La Motte in Pennsylvanien. — In Folge der Herstellung von Nickelmünzen für das deutsche Reich stieg der Preis des Metalles von 1 Thlr. 10 Sgr. pro Pfund auf 5 Thaler. — C. H. Borchert (2) (Berlin, alte Jakobsstrafse 110) stellt jetzt zur Verwendung bei galvanischer Vernickelung *Nickelplatten* her von 45 cm Länge 38 cm Breite und 4 mm Dicke. Die Platten sind aus sächsischem Würfelnickel (98 bis 99 Proc. Nickel) hergestellt. Das Nickel mufs sofort nach dem Schmelzen im Koksfeuer in Sandformen gegossen werden. Erstarrt das Metall in

(1) Dingl. pol. J. **210**, 75. — (2) Industrieblätter 1873, S. 349 in Dingl. pol. J. **210**, 235.

gröfseren Klumpen, so ist das Wiederschmelzen im einfachen Schmelzofen nicht zu erreichen.

J. Percy (1) theilt mit, dafs es Ihm gelungen sei, im *Argentan* das Nickel durch Mangan zu ersetzen. Diese vor zwanzig Jahren gemachte Beobachtung glaubt Er jetzt bei dem hohen Preise des Nickels bekannt machen zu sollen. Aehnliche Angaben machte früher (2) J. Fenwick Allen. — Die im Jahresberichte für 1872 (3) erwähnte Arbeit von H. Tamm über die Gewinnung von *Mangan* ist auch im Moniteur scientifique (4) abgedruckt.

Cl. Winkler (5) liefert eine Schilderung der allmählichen Entwickelung der Aluminiumindustrie, so wie der Eigenschaften des Metalles, um dadurch zu motiviren, dafs das *Aluminium* für die neuen *deutschen Reichsmünzen* ein sehr geeignetes Material sein würde. — Bablon (6) bringt das schon längst bei Aluminiumbronze benutzte Verfahren auch beim *Löthen von Aluminium* in Anwendung; Er überzieht nämlich das Aluminium auf der Löthseite zuerst mit einer Schicht galvanisch niedergeschlagenen Kupfers und bringt auf diese das Loth.

A. Ledebur (7) bespricht die *Gasentwickelung aus dem flüssigen Roheisen*. Dieselbe kann nach Ihm einen dreifachen Grund haben. 1. Können Gase, welche im Hochofen von dem Eisen aufgenommen sind, bei dem durch das Abstechen hervorgebrachten niederen Druck entweichen. Auch eine Aenderung in der Constitution des Roheisens während der Erkaltung kann gelöste Gase austreten lassen. Je reicher Roheisen an Graphit ist, um so weniger Gase nimmt es auf. Kohlenstoffreiches Eisen nimmt vorzugsweise wasserstoffhaltige, an Kohlenstoff, namentlich an gebundenem Kohlenstoff armes Eisen nimmt vorzüglich kohstoffhaltige Gase auf. Am reichsten an Gasen ist das Spiegel-

(1) Chem. News **27**, 249; Dingl. pol. J. **209**, 194. — (2) Jahresber. f. 1870, 1108. — (8) Jahresber. f. 1872, 965. — (4) Monit. scientif. [8] **3**, 281. — (5) Dingl. pol. J. **208**, 206; J. pr. Chem. [2] **7**, 182. — (6) Bull. soc. chim. (1878) [2] **20**, 317 in Dingl. pol. J. **210**, 473. — (7) Berg. Hütt. Ztg. **32**, 365; Chem. Centr. 1873, 810.

eisen. Beim Ausströmen aus dem Ofen ist dasselbe auf der Oberfläche von weifsen Flammen bedeckt, welche einen dichten weifsen Rauch ausströmen. Büttgenbach fand in solchem Rauch Kieselsäure, Schwefelcalcium und Cyansalze, Ledebur ist deshalb der Ansicht, dafs das Spiegeleisen Siliciumwasserstoff enthielte. 2. Eine andere Quelle für Gasentwickelung liegt in der Berührung des geschmolzenen Eisens mit der Luft. Bekanntlich wird durch eine oberflächliche Oxydation das Spiel auf der Oberfläche des erkaltenden Eisens bedingt. Dieses Spiel entsteht durch Bildung, Zerreifsung und Neubildung einer Haut, welche neben Eisenoxyduloxyd Kieselsäure und Oxyde des Mangans enthält. Diese sehr basische Schlacke kann durch Wirkung auf das geschmolzene kohlenstoffhaltige Eisen Veranlassung zur Bildung von Kohlenoxyd geben. 3. Auch durch Wirkung des geschmolzenen Eisens auf die Formwandung können Gase entstehen. Selbst sorgfältig getrocknete Formen enthalten kleine Mengen von Wasser, welches durch das Einströmen des Eisens in die Form verdampft wird. Wasserdampf giebt beim Durchströmen des Eisens Veranlassung zur Bildung von Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen und Schwefelwasserstoff. Die Bildung des letzten Gases wird bewiesen durch das häufig beobachtete Auftreten der schwefligen Säure beim Verbrennen der dem Eisen entströmenden Gase. — L. Troost und P. Hautefeuille (1) untersuchten die *Auflösung von Gasen in Eisen.* Nicht nur beim Abkühlen und Erstarren geben geschmolzene Eisenmassen Gase aus, sondern auch im geschmolzenen Zustande können sie dauernd Gase entwickeln. Erhitzt man kohlenstoffhaltiges Eisen in einer Porcellanröhre bis zum Schmelzen, so wird aus dem Porcellan Silicium in das Eisen aufgenommen, Kohlenoxyd entweicht, bei Roheisen konnte durch diesen Procefs der Siliciumgehalt von 0·21 bis auf 3·4 Proc. gesteigert und gleichzeitig der Kohlenstoffgehalt von 5·32 auf 3·90 Proc. erniedrigt werden. Ein Theil des Siliciums kann

(1) Compt. rend. **76**, 482, 562; Dingl. pol. J. **208**, 331.

auch im Hochofen auf diese Weise in das Roheisen kommen, die gröfste Menge desselben aber wird jedenfalls durch die Wirkung der im Hochofen nie fehlenden Alkalimetalle auf die Schlacken aus den Silicaten abgeschieden. — Um die Aufnahme von Gasen durch Eisen zu studiren, mufs man eine kieselsäurefreie Unterlage benutzen; die Verfasser wandten Kohlenschiffchen an. *Roheisen* absorbirt mit gröfster Leichtigkeit Wasserstoff, weniger leicht Kohlenoxyd. Ein Cylinder von 500 cbcm Inhalt, der aus mit Holzkohle erblasenem Roheisen hergestellt war, lieferte bei einem 190 Stunden dauernden Verweilen in einem Vacuum bei 800° C. 16·7 cbcm Gas, welches bestand aus:

Kohlensäure	0·6	cbcm	=	3·59	Proc.
Kohlenoxyd	2·8	"	=	16·76	"
Wasserstoff	12·3	"	=	74·07	"
Stickstoff	1·0	"	=	5·58	"
	16·7	"	=	100·00.	

Derselbe Cylinder, 48 Stunden lang bei 800° C. und einem Druck von 0·770 m einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlenoxyd ausgesetzt und darauf 170 Stunden lang einem trockenen Vacuum ausgesetzt, lieferte an Gasen:

	Nach der Behandlung mit Wasserstoff:					Nach der Behandlung mit Kohlenoxyd:				
Kohlenoxyd	1·1	cbcm	=	2·36	Proc.	14·7	cbcm	=	86·98	Proc.
Wasserstoff	44·0	"	=	94·42	"	1·5	"	=	9·87	"
Stickstoff	1·5	"	=	3·22	"	0·7	"	=	4·15	"
	46·6	"	=	100·00	"	16·9	"	=	100·00	"

Eine Wiederholung derselben Versuche mit *Gufsstahl* zeigte, dafs dieses Metall sich dem Roheisen ähnlich verhält, aber überhaupt weniger Gas aufnimmt:

Gas in 500 cbcm Gufsstahl, wie er aus der Schmiede kam:

Kohlensäure	0·05	cbcm	=	2·27	Proc.
Kohlenoxyd	1·40	"	=	63·65	"
Wasserstoff	0·50	"	=	22·72	"
Stickstoff	0·25	"	=	11·36	"
	2·20	"	=	100·00.	

Nach der Sättigung des Metalles aus demselben ausgezogenes Gas :

	mit Wasserstoff :		mit Kohlenoxyd :	
Kohlenoxyd	0·9 cbcm	= 11·53	2·0 cbcm	= 62·50 Proc.
Wasserstoff	6·4 „	= 82·05	0·8 „	= 25·00 „
Stickstoff	0·5 „	= 6·42	0·4 „	= 12·40 „
	7·8 „	= 100·00	3·2 „	= 100·00.

Endlich weiches *Schmiedeeisen* löst Kohlenoxyd reichlicher als Wasserstoff. Genau unter den Verhältnissen, wie sie oben angedeutet wurden, lieferte Schmiedeeisen :

Gas, aus weichem Eisen (500 cbcm) ausgezogen :

Kohlensäure	2·2 cbcm	= 11·89 Proc.
Kohlenoxyd	10·8 „	= 58·38 „
Wasserstoff	4·4 „	= 23·78 „
Stickstoff	1·1 „	= 5·95 „
	18·5 „	= 100·00.

Nach der Sättigung des Metalles aus demselben ausgezogen :

	mit Wasserstoff :		mit Kohlenoxyd :	
Kohlenoxyd	0·6 cbcm	= 4·31	13·7 cbcm	= 97·85 Proc.
Wasserstoff	10·0 „	= 71·94	0·2 „	= 1·43 „
Stickstoff	3·3 „	= 13·75	0·1 „	= 1·72 „
	13·9 „	= 100·00	14·0 „	= 100·00.

Diese Zahlen sind kleiner, als Graham (1) sie bei Seinen früheren Versuchen fand; vielleicht liegt der Grund darin, daſs Graham feinen Eisendraht benutzte, während die Verfasser Schmiedeeisencylinder von 2·6 cm Durchmesser anwandten. — W. Baker (2) bespricht die Eigenschaften des *Roheisens für den Bessemerproceſs.* Dasselbe muſs reich an Silicium, aber möglichst frei von Schwefel und Phosphor sein. Nur wenige Erze liefern ein solches Roheisen. In erster Linie unter den Erzen für Bessemerroheisen steht Hämatit, daran schlieſst sich dichter Brauneisenstein (brauner Hämatit), sodann Magneteisenstein, endlich Spatheisenstein in so fern, als dieses Erz das Spiegeleisen für Bessemerstahl liefert. Baker giebt die Fundorte und die Mengen an, welche von diesen Erzen in Eng-

(1) Jahresber. f. 1868, 139. — (2) Chem. News 27, 25.

land verschmolzen werden. — Samson Jordan (1) studirte die Bedingungen, unter denen *siliciumreiches Roheisen* entsteht. Für den *Bessemer*procefs werden siliciumreiche Eisensorten dargestellt, die bis zu 6 bis 7 Proc. Silicium enthalten. Ein solches Roheisen besitzt auf dem Bruch eine um so hellere Farbe, je mehr Silicium es enthält; sein Glanz erinnert an den des reinen Siliciums, das Korn ist grofs, aber flach, abgerundet, es besitzt beim Anfühlen nicht die eigenthümliche Rauheit von graphitreichem Eisen, man nennt es deshalb „glazed pig", eine Bezeichnung, welche Jordan in's Französische als „fonte glacée" übersetzt. In einem derartigen Roheisen fand Jordan: Kohlenstoff 2·39 Proc., Silicium 5·73, Schwefel 0·12, Phosphor 0·13, Titan 0·02, Nickel und Kobalt 0·05, Mangan 1·33 und Eisen 90·21. — Zu Heerdt bei Düsseldorf sah Jordan ein solches Roheisen unter eigenthümlichen Verhältnissen entstehen. In Folge eines Unfalles, der eine gröfsere Reparatur an der Leitung nothwendig machte, mufste man den Hochofen betreiben mit drei Düsen statt der gewöhnlich benutzten sechs, zugleich mufste man den Wind mit einer Pressung von 10 cm Quecksilber, statt wie gewöhnlich mit 15 bis 18 cm einblasen. In Folge davon stieg die Temperatur des Windes auf 500 bis 600° C. Die Beschickung des Ofens wurde verlangsamt, der Erzsatz verringert, so dafs auf 125 kg Erz (38 Proc. Eisen liefernd) 100 kg Koks und 60 kg Kalkstein kamen. Die schlackenbildenden Substanzen befanden sich in der Beschickung in dem Verhältnifs: Kieselsäure 50, Thonerde 16, Kalk 33, Manganoxydul 1 Proc. Die Schlacke war zähflüssig, nach dem Erkalten glasig und durchscheinend, opalartig. Das Eisen war dünnflüssig, flofs in der Sandrinne mit ebener Oberfläche, ohne Funkenwerfen, füllte die Formen vollständig aus und adhärirte nicht am Sand. Das Eisen enthielt 7·90 Proc. Silicium, 0·72 Phosphor, 2·60 Kohlenstoff. — In den Hütten, in

(1) Compt. rend. **76**, 1086; Bull. soc. chim. [2] **20**, 40; Chem. Centr. 1873, 458; Berg. Hütt. Ztg. 1873, 245.

denen man thonerdereiche Erze verarbeitet, z. B. in l'Aveyron (das Erz von Mondalazac, welches dort verschmolzen wird, enthält 11·5 Proc. Thonerde, 10 Proc. Kieselsäure und 15 Proc. Kalk und Magnesia), erzeugt man stets ein siliciumreiches Roheisen. — In St. Louis bei Marseille verändert man die Schlacke, welche bei der Zusammensetzung : Kieselsäure 33 Proc., Thonerde 15, Kalk 50, Magnesia, Manganoxydul 2, ein graues Roheisen von 1 bis 1·5 Proc. Siliciumgehalt liefert, wenn man sehr siliciumreiches Eisen haben will so, dafs sie die Zusammensetzung : Kieselsäure 40 Proc., Thonerde 19, Kalk und Magnesia 41 erhält. — Aus solchen Beobachtungen zieht Jordan den Schlufs, dafs siliciumreiches Roheisen erhalten wird bei langsamem, sehr heifsem Ofengang und aus einer Beschickung, welche zugleich reich an Kieselsäure und an Thonerde ist. Heifs und langsam mufs der Ofengang sein, damit die nöthige Reduction von Silicium und die Bildung des Siliciumeisens eintreten kann; die Thonerde der Beschickung scheint hier die Rolle einer Säure zu spielen, sie mufs die Kieselsäure wenigstens theilweise in der Schlacke ersetzen. — J. R. Mc D. Irby (1) analysirte eine wie Lapis lazuli *tiefblau gefärbte Schlacke* von den Barrow Iron Works in Lancashire (England). Er fand in derselben : 46·683 Proc. Kieselsäure, 5·769 Thonerde, 1·208 Eisenoxydul, 1·062 Manganoxydul, 39·168 Kalk, 0·987 Magnesia, 1·276 Natron, 0·967 Kali, 2·074 Schwefel. Der Schwefel war vorhanden als Schwefelmetall, mit Salzsäure entwickelte das Schlackenpulver Schwefelwasserstoff. Die Schlacke war amorph, sehr zäh und hart, besafs ein spec. Gew. von 2·883. Die obige Zusammensetzung zeigt, dafs die Schlacke nicht Lapis lazuli war, Irby aber glaubt, dafs die Schlacke neben einem anderen Silicat Lapis lazuli enthielt. — Ch. Wood (2) construirte eine Maschine, um *Roheisen zu granuliren* und dasselbe so für den Puddelprocefs vorzubereiten. — Ed. Schott (3) ist der An-

(1) Chem. News **28**, 272. — (2) Dingl. pol. J. **209**, 418. — (3) Berg. Hütt. Ztg. 1872, Nr. 50 ; Dingl. pol. J. **207**, 58.

sicht, dafs der sogenannte *Anbrand beim Eisengufs*, das Entstehen von rauhen Stellen auf der Oberfläche des selbst in der sorgfältig geglätteten Form erzeugten Gufsstückes, seinen Grund hat in der Verschiedenheit des Schmelzpunktes der verschiedenen im Gufseisen vorhandenen Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium u. s. w. Beim Erkalten des Gusses erstarren die schwerer schmelzbaren Verbindungen zuerst und pressen die leichter schmelzbaren Combinationen auf die Oberfläche. — V. Tunner (1) schildert die bisher mit ungünstigem Resultat durchgeführten Versuche zur Gewinnung von *Schmiedeeisen oder Stahl direct aus Erzen* und bespricht schliefslich folgendes von C. W. Siemens erfundenes Verfahren, welches eine grofse Zukunft zu haben scheint. Siemens benutzt einen rotirenden Regenerativgasofen, dessen innere Wandung mit Bauxit bekleidet ist. Nachdem der Ofen auf eine hohe Temperatur gebracht ist, werden 20 Centner Eisenerz mit den nöthigen schlackenbildenden Zuschlägen eingetragen. Der rotirende Herd wird nun in Bewegung gesetzt und durch starkes Feuern die Beschickung des Ofens bis zum Schmelzen erhitzt. Darauf werden die Reductionskohlen in den Ofen gebracht. Unter lebhafter Entwicklung von Kohlenoxyd wird das Eisen reducirt. Das Kohlenoxydgas wird zum Heizen des Ofens benutzt, dadurch an Generatorgasen gespart. Von dem abgeschiedenen Eisen kann die dünnflüssige Schlacke abgestochen, darauf das Eisen durch schnellere Drehung des Ofens zu Luppen geballt werden, oder es wird das Schmiedeeisen in Spiegeleisen gelöst und so Gufsstahl hergestellt. Zur Gewinnung von 12 Centner Schmiedeeisen sind zwei, zur Herstellung derselben Menge Stahl $2^1/_2$ Stunden nothwendig, man braucht dabei für 12 Centner Luppeneisen 16·8 Centner Kohle, für 12 Centner Stahl 18 Centner Kohle, also etwa halb so viel, als man im Hochofen für die Abscheidung derselben Menge

(1) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1873, Nr. 7 u. 19; Dingl. pol. J. **207**, 387; **208**, 218.

Eisen nothwendig hat. Bisher benutzte Siemens nur vorzügliche Erze und gewann von 63 und 58 Proc. Eisen in den Erzen 57·9 resp. 51 Proc. Er ist aber der Ansicht, daſs auch weniger reiche und unreinere Erze mit Vortheil nach Seiner Methode verarbeitet werden können, da man es in seiner Gewalt hat, den Proceſs zu unterbrechen, ehe die fremden Substanzen in das Eisen eingehen. — Russell Davenport (1) verfolgte durch chemische Analysen die Vorgänge bei der Herstellung von *hämmerbarem Guſseisen* durch Erhitzen von mit Eisenhammerschlag umgebenen Guſsstücken. Die untersuchten Proben waren etwa 1/4 Zoll stark, sie wurden vor dem Glühen und zwei Mal nach je einer Erhitzung analysirt. Folgende Zahlen drücken mittleren Procentgehalt aus :

Guſsstück Nr. 1 :	vor dem Glühen,	nach dem ersten,	nach d. zweiten Glühen :
Silicium	0·445	0·438	0·449
Phosphor	0·315	0·327	0·315
Mangan	0·529	0·585	0·525
Schwefel	0·059	0·067	0·083
Gesammtkohlenstoff	3·48	1·51	unter 0·10.

Guſsstück Nr. 2 :	vor dem Glühen,	nach dem ersten,	nach d. zweiten Glühen :
Silicium	0·585	0·614	0·614
Phosphor	0·280	0·290	0·295
Mangan	0·585	0·616	0·575
Schwefel	0·105	0·147	0·162
Gesammtkohlenstoff	3·48	0·43	unter 0·10.

Aus diesen Zahlen folgt, daſs der Gehalt des Rohmetalles an Silicium, Phosphor, Mangan und Schwefel bei dem Glühen keine wesentliche Veränderung erleidet, die geringe Zunahme an Schwefel stammt aus dem verbrauchten Brennmaterial. Der Kohlenstoff wird aus dem Eisen durch das Glühen mit Eisenoxyd ganz entfernt. Die Entfernung schreitet von auſsen nach innen vor. Nach dem ersten Glühen zeigten sich die Stücke im Innern schwarz, dieser dunkle Kern war aber ringsum von einem weiſsen, fast kohlenstofffreiem Rande umgeben. In dem dunklen Kern (technisch „Herz“) war Graphit zu erkennen,

(1) Mechanics Magazine 1872, S. 392; Dingl. pol. J. **207**, 51.

von dem das Roheisen ursprünglich frei war. Nach dem zweiten Glühen war das ganze Stück im Innern weifs geworden. — Eine Erklärung für die Erscheinung, dafs manche Stücke nach dem Glühen ungemein brüchig, grofskrystallinisch erscheinen, konnte Davenport nicht finden, wenigstens zeigte Er durch Analysen derartiger Stücke, dafs sie in chemischer Beziehung von gutem Eisen nicht verschieden sind. — H. Caron (1) giebt an, dafs *verbranntes Schmiedeeisen* (2) *regenerirt*, d. h. geschmeidig gemacht werden könnte durch Eintauchen des rothglühenden Eisens in eine kochende gesättigte Kochsalzlösung, bis das Eisen eine Temperatur von etwa 110° C. angenommen hat. — Rochussen und Daelen (3) führen in der Bessemerbirne *Roheisen in Stahl* über, indem Sie die innere Wandung des Convertors mit Eisenoxyd (gepulvertes Erz) bekleiden. Der zur Verbrennung des Kohlenstoffs nothwendige Sauerstoff wird dabei, wenigstens zur Hälfte, dem Eisenoxyd entnommen; man braucht daher bei dem neuen Betriebe keine so grofse Menge von Luft einzublasen, als nach dem alten Verfahren und hat zugleich den Vortheil, dafs durch die Reduction des Eisens aus dem Ofenfutter die Menge des Stahles vermehrt wird. Die Temperatur des Ofens wird mindestens eben so hoch, als wenn das Eisenoxyd nicht verwendet wird, ja dadurch, dafs das durch die Wechselwirkung von Eisenoxyd und Kohle (aus dem Eisen) entstehende Kohlenoxyd innerhalb des Metallbades selbst verbrennt, wird die Temperatur noch gesteigert. Da das Kohlenoxyd erst sich bildet, wenn das Metallbad durch Verbrennung des Siliciums stark erhitzt ist, braucht man in den späteren Phasen des Processes mehr Luft, als im Anfange. Ein Theil der Düsenöffnungen am Boden des Convertors wird deshalb zuerst durch das Ofenfutter geschlossen, erst wenn dasselbe zu schmelzen beginnt kommt der

(1) Compt. rend. **77**, 836; Monit. scientif. [3] **3**, 1101; Dingl. pol. J. **210**, 183. — (2) Jahresber. f. 1872, 960. — (3) Aus Engineer, April 1873, S. 249; Dingl. pol. J. **209**, 416.

volle Luftstrom zur Wirkung. — Ed. Belani (1) beobachtete, dafs in gewalztem *Bessemerstahl der Kohlenstoff nicht gleichmäfsig vertheilt* ist. Einer Aetzung mit Salzsäure widerstehen die äufseren Theile des Walzstückes stärker, als der Kern. Der Grund dieser Erscheinung liegt in einem höheren Kohlenstoffgehalt der äufseren Theile des Stückes. v. Maderspach führte auf Belani's Veranlassung einige Kohlenstoffbestimmungen durch an verschieden leicht ätzbaren Theilen derselben Stücke. In den äufseren, schwach geätzten Theilen fand Er z. B. 0·2863, 0·2285, in den entsprechenden inneren stark geätzten Theilen 0·1432, 0·1841, Proc. Kohlenstoff. Belani beobachtete dann selbst, dafs die verschieden leicht ätzbaren Theile des Stückes ein verschiedenes specifisches Gewicht besitzen. An einem Gufsstück von dem spec. Gew. 7·8860 beobachtete Er nach dem Walzen im Innern das spec. Gew. 7·8802, dagegen an der Stelle des Walzstückes, die von Säuren am wenigstens angegriffen wurde, fand Er das spec. Gew. 8·4080. — Durch den Druck, der bei dem Walzen auf die Oberfläche des Metalles stärker wirkt, als auf den Kern, wird demnach an der Oberfläche das spec. Gewicht vergröfsert und der Kohlenstoff erhöht, es finden hier also ganz ähnliche Vorgänge statt, wie bei dem Abschrecken von Gufsstücken aus grauem Roheisen. — Noblet (2) vergleicht die Processe der *Gufsstahlbereitung* nach Bessemer und nach Martin mit einander. Während Bessemer ein von Phosphor und Schwefel freies, aber an Silicium reiches Roheisen verlangt, da der Procefs in zu kurzer Zeit verläuft, als dafs während desselben die schädlichen Körper entfernt werden könnten, erfordert das Verfahren von Martin kein so reines Roheisen, ermöglicht die Verschmelzung von Eisenabfällen und erlaubt es, da die Dauer einer Schmelze etwa 10 bis 12 Stunden beträgt, das Product stets auf seine Eigenschaften zu prüfen und Stahl von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten. —

(1) Aus der österreich. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1873, Nr. 2 in Dingl. pol. J. 207, 130; Chem. Centr. 1873, 121. — (2) Revue universelle des mines 32, 33; Dingl. pol. J. 210, 177.

Th. J. Barrow (1) verwandelt aus Gufseisen hergestellte Werkzeuge durch Glühen in Kästen, in denen sie mit Eisenoxyd und anderen, nicht bekannten Chemikalien gemischt sind, in Schmiedeeisen und dieses durch Erhitzen in einem Strome von Gasolin und „Holzkohlengas" in Stahl. — F. Bajault und Roche (2) verwandeln Roheisen in *Stahl*, indem Sie dasselbe mit gepulvertem Eisenoxyd gemischt in Barren erkalten lassen und diese nachher in einem besonderen Ofen auf lebhafte Rothgluth erhitzen. Da die Menge des zur Oxydation des Kohlenstoffs bestimmten Eisenerzes beliebig gewählt werden kann, hat man es in seiner Gewalt, Stahlsorten von bestimmtem Kohlenstoffgehalte zu erzeugen. — H. Caron (3) empfiehlt zum *Härten des Stahles* Wasser von ungefähr 55° C. zu verwenden. Stahl, der rothglühend in Wasser von dieser Temperatur eingetaucht wird, erhält nicht, wie das beim Abschrecken mit kaltem Wasser häufig eintritt, Risse. — Garman und Siegfried (4) liefsen sich folgende Methode der *Stahlhärtung* patentiren. Bei der ersten rohen Schmiedung wird der kirschrothe Stahl mit einer Decke von Kochsalz versehen, beim Fertigschmieden mit einem Gemisch von je 1 Gewth. Chlornatrium, Kupfervitriol, „Ammoniaksalz", Soda und einem halben Gewth. Kalisalpeter überzogen. Darauf wieder zur Kirschrothgluth erhitzt, wird das fertige Stück in ein Bad getaucht, welches in 1 Gallone Regenwasser 1·5 Unzen Alaun, 1·5 Unzen Soda, 1·5 Unzen Kupfervitriol, 1 Unze Kalisalpeter und 6 Unzen Kochsalz enthält. — Kulicke (5) empfiehlt als Mittel zur *Wiederherstellung verbrannten Stahles* ein Gemisch von 12 Gewth. Weinsäure, 60 Th. Leberthran, 4 Th. Kohlepulver, 16 Th. Beinschwarz, 20 Th. Rindstalg, 10 Th. Ferrocyankalium, 6 Th. gebranntes Hirschhorn. Rothglühend wird der Stahl in diese teigartige Masse eingetaucht, darauf in Wasser gekühlt. — Zum *Härten von*

(1) Dingl. pol. J. **208**, 154. — (2) Compt. rend. **76**, 80; Dingl. pol. J. **207**, 315. — (3) Compt. rend. **77**, 836; Dingl. pol. J. **210**, 181; vgl. Malberg, Dingl. pol. J. **128**, 428. — (4) Berg. Hütt. Ztg. 1873, Nr. 50 in Dingl. pol. J. **210**, 472. — (5) Dingl. pol. J. **208**, 463.

weichem Gufseisen schlägt Kulicke ein Gemisch von 10 Eimern Urin, 5 Pfund Schlämmkreide und 4 Pfund Kochsalz vor, in welches das Gufseisen rothglühend eingetaucht wird. — In Louisenthal bei Saarbrücken sollen diese Vorschriften sich bewährt haben. — L. Gruner (1) bespricht *R. Mushet's Specialstahl*. In Bezug auf die Eigenschaften dieses Stahles, seine Härte, Zähigkeit, Schmiedbarkeit bei Rothgluth u. s. w. stimmt Gruner's Bericht mit den Angaben von Heeren (2) überein. Gruner war zuerst der Ansicht, in Mushet's Stahl sei Titan enthalten; directe Versuche, die Er zum Theil in Gemeinschaft mit Ponsard durchführte, ergaben aber, dafs Eisen höchstens 0·0015 bis 0·002 Proc. Titan zu binden vermag. Gruner erkannte dann den Wolframgehalt des Specialstahls und fand in einer von Mushet selbst stammenden Probe 7·98 Proc. Wolfram, 1·40 Proc. Kohlenstoff und 0·24 Proc. Silicium. Gruner weist schliefslich darauf hin, dafs zuerst 1855 Köller Wolframstahl erzeugte, dafs aber Dieser, wie bisher Seine Nachfolger, höchstens 2 Proc. Wolfram in das Eisen zu bringen vermochten. Verf. glaubt, Mushet stellte Sein Product her durch Zusammenschmelzen von sehr reinem Cementstahl mit Wolframmetall. — Th. Kellerbauer (3) kam durch praktische Versuche mit Mushet's Stahl zu der Ansicht, dafs derselbe vor den anderen Stahlsorten nur den Vorzug hat, keine Härtung nothwendig zu haben. Durch die grofsen Schwierigkeiten aber, welche die Bearbeitung des Specialstahles macht, ist seine Benutzbarkeit sehr beschränkt. Guter Huntsmanstahl ist nach des Verf. Ansicht in jeder Beziehung dem Specialstahl überlegen. — H. A. Levallois (4) erzeugt *stahlartige Legirungen* durch Zusammenschmelzen von folgenden Quantitäten von

	weichem Eisen	Wolfram	Nickel
	93 Th.	6·5 Th.	0·5 Th.
oder	95 Th.	4·5 Th.	0·5 Th.
oder	97 Th.	2·5 Th.	0·5 Th.

(1) Aus Bull. Société d'Encour. 1873, Febr., 84 in Dingl. pol. J. 207, 316. — (2) Jahresber. f. 1872, 964. — (3) Pol. Centr 1873, 240; Dingl. pol. J. 207, 488. — (4) Dingl. pol. J. 210, 235.

Als Flufsmittel benutzt man ein zusammengeschmolzenes Gemisch von 36 Th. Borsäure, 32 Th. Quarzsand und 32 Th. Calciumcarbonat.

Volger (1) bespricht in einem Vortrage die *neueren Fortschritte der Galvanoplastik*, namentlich der Eisengalvanoplastik. — Elster (2) giebt an, dafs man *Messing stahlblau färben* kann durch Einlegen desselben in ein bleiernes Gefäfs, in welchem sich Salzsäure und etwas arsenige Säure befindet. — Octave Gaudoin (3) schlägt folgende Methoden zum *Verkupfern* von Eisen vor: 1. Das zum Verkupfern bestimmte Kupferquantum schmilzt man in einem passenden Tiegel ein, bedeckt das Metallbad mit einer Schicht von aus Kryolith und Phosphorsäure hergestelltem Flufs und taucht nun das Eisen ein, nachdem man dasselbe auf die Temperatur des Metallbades erhitzt hat. 2. Ein Gemenge von 1 Th. trockenem Kupferchlorür oder Kupferfluorür und 5 bis 6 Th. Kryolith, dem man eine „gewisse Menge" Chlorbaryum zusetzen kann, wird geschmolzen und in dieses Bad der abgebeizte eiserne Gegenstand eingetaucht. Durch einen galvanischen Strom kann man die Abscheidung des Kupfers beschleunigen. 3. Zur Verkupferung von Eisen auf nassem Wege ist ein stark saures Bad nothwendig. Namentlich gut eignet sich oxalsaures Kupfer, das gleichzeitig mit einem grofsen Ueberschusse an zweifach- oder vierfach-saurem oxalsaurem Kali in der zehn- bis fünfzehnfachen Menge Wasser gelöst ist. Auch hier wirkt die Benutzung des galvanischen Stromes günstig. — C. Paul (4) giebt eine Beschreibung von in der Praxis bewährten Methoden zum *Verzinnen*, *Verkupfern* und *Versilbern* von Messing, Kupfer, Neusilber, Eisen, Stahl, Zink u. s. w. Einen Auszug gestattet die sehr detaillirte Schilderung nicht. — Das „Oberlausitzer Gewerbeblatt" bringt folgende Methode der *Verzinkung von Eisen* (5) in Vorschlag. Das Eisen wird zu-

(1) Dingl. pol. J. **209**, 362; N. Rep. Pharm. **22**, 678. — (2) Elsner's chem.-techn. Mittheilungen in Dingl. pol. J. **206**, 466. — (3) Aus Revue industrielle in Dingl. pol. J. **206**, 50. — (4) Dingl. pol. J. **208**, 47. — (5) Dingl. pol. J. **207**, 340.

nächst mit verdünnter Schwefelsäure blank gebeizt, darauf in mit Kalkmilch versetztem Wasser aufbewahrt. Beim Verzinken taucht man das ganz blanke Eisen zuerst in eine Lösung von Chlorzink (durch Sättigung von gewöhnlicher Salzsäure mit Zink gewonnen), der man $^1/_{30}$ Proc. vom Gewichte des Chlorzinks an Salmiak zugesetzt hat. In dieser Lösung überzieht sich das Eisen mit einer dünnen Zinkschicht, die man verdickt durch Eintauchen des getrockneten Eisens in geschmolzenes Zink, bis das Eisen die Temperatur des Zinkbades angenommen hat.

Cumin und Martel (1) erfanden eine Methode des *Metallgusses im Vacuum.* Um die Fehler zu vermeiden, welche durch den Einschlufs von Luftblasen durch das Metall an der Formwand hervorgebracht werden, saugen Cumin und Martel im Moment des Gusses durch die Wandung der Form etwa eingeschlossene Luft mit Hülfe einer Luftpumpe aus. Die Formwandung mufs natürlich porös genug sein, um der Luft Durchlafs zu geben, Gyps, Gemische von Gyps mit Graphit oder Alaun, oder auch Graphit allein geben solche poröse Wandung.

Metalloïde, Säuren, Oxyde, Salze.

H. Giffard (2) stellt fabrikmäfsig *Wasserstoffgas* dar, indem Er zunächst aus Eisenerzen durch Glühen in einem Strome von Kohlenoxydgas metallisches Eisen abscheidet, sodann den Strom von Kohlenoxyd durch einen solchen von Wasserdämpfen ersetzt. Neben dem Freiwerden von Wasserstoff wird hier die Bildung von Eisenoxyd erreicht, welches wieder reducirt werden kann und so auf's Neue zur Wasserstoffbereitung benutzbar wird.

(1) Aus Engineering vom 20. Dec. 1872 in Dingl. pol. J. **207**, 259. — (2) Monit. scientif. [3] **3**, 156.

E. de Haën (1) *reinigt das Speisewasser für Dampfkessel von kesselsteinbildenden Bestandtheilen* durch Fällung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum und des gelösten Calciumcarbonates durch Kalkmilch. Zu dem zweckmäfsig auf 35 bis 45° erwärmten Wasser fügt man zunächst die nöthige Menge von Chlorbaryum und sodann unter fortwährendem Umrühren Kalkmilch, bis der Niederschlag sich zusammenballt und rasch zu Boden setzt. Diese rasche Abscheidung des Niederschlages ist ein Beweis dafür, dafs gerade die genügende Menge von Kalk zugesetzt wurde. In zehn Minuten ist der flockige Niederschlag am Boden des Gefäfses abgelagert, man kann über ihm das gereinigte Wasser in das Reservoir ablassen, aus dem der Kessel gespeist wird. Die guten Resultate, welche de Haën nach dieser Methode erzielt hat, werden von Karmarsch, Rühlmann und Heeren bestätigt.

Joh. Stingl (2) bespricht in einem längeren Aufsatze die Wirkungsweise der verschiedenen im Laufe der Zeit vorgeschlagenen Mittel gegen *Kesselstein* und schildert schliefslich die Apparate, welche Bérenger zu diesen Zwecke anwendet. Dieselben bestehen aus Mischgefäfsen, in welchen das Wasser mit seiner Zusammensetzung entsprechenden Mengen von Chemikalien versetzt wird und in Filtern, in denen das Wasser, ehe es in den Kessel kommt, von den entstandenen Niederschlägen befreit wird. Die Filter sind gefüllt mit einem Gemisch von Hobelspänen und Koks. Unten in den Filtrirkästen liegt eine Schicht von Hobelspänen, auf welche das genannte Gemisch gebracht wird.

Gräger (3) beobachtete an einer etwa 5 Proc. Zucker und Dextrin enthaltenden vollständig luftfreien wässerigen Lösung eine heftige Explosion durch plötzliche Dampfbildung. Die Flüssigkeit war in einem Kolben über der Flamme stehend ohne aufzukochen weit über ihren Siedepunkt erhitzt, irgend eine Veranlassung führte zu plötzlicher Dampfbildung, die indessen den Kolben nicht zertrümmerte.

(1) Dingl. pol. J. **208**, 271. — (2) Dingl. pol. J. **209**, 175. — (3) Böttger's pol. Notizbl. 1873, Nr. 1 in Dingl. pol. J. **207**, 338.

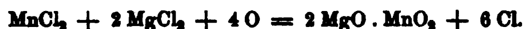
J. Armengaud (1) stellte Studien an über die *Eismaschinen,* bei denen durch Expansion comprimirter abgekühlter Luft die Kälte erzeugt wird. Die Bewegungsarbeit, welche die Maschine beansprucht, ist die Differenz zwischen der für die Compression aufgewendeten und der durch die Expansion restituirten Arbeit. Die zur Erzeugung von Kälte durch mechanische Expansion der Gase erforderliche effective Bewegungsarbeit hängt für eine bestimmte Masse nur von der absoluten Anfangstemperatur des Gases bei seinem Eintritt in die Maschine und von dem für die Expansion gewählten Wärmegrad ab. Diese Arbeit wächst mit dem Grade der Expansion; dabei ist es nicht gleichgültig, welche Abkühlung bei der Compression benutzt wurde; kühlt man die Luft während der Compression ab (Armengaud erzielt das durch Einführung von Wasser in den Compressionscylinder), so ist die Arbeit ungefähr zweimal geringer, als wenn man erst nach der Compression die Luft durch äufsere Kühlung des Compressionscylinders abkühlt. Die bei den Maschinen aufzuwendende Arbeit für die Erzeugung einer bestimmten Anzahl negativer Calorien ist für alle Gase die gleiche. Die günstigsten Resultate erzielt man, wenn man die Expansion = 2 wählt. In diesem Falle braucht man pro Kilogramm erkälteter (von + 20° Anfangstemperatur) Luft 1121 mkg an Arbeit. Man erreicht die theoretisch zu erwartende Abkühlung um 52° C. nicht ganz, — 30° ist das Minimum der Temperatur. Eine Pferdekraft (75 mkg pro Secunde) kann in der Stunde 4153 Calorien, also ungefähr 41 kg Eis aus Wasser von + 20° liefern.

Für die Herstellung von *plastischen Kohlefiltern* benutzt man, nach v. Kletzinsky (2), folgende Vorschriften : 60 Th. Koks, 20 Th. Thierkohle, 10 Th. Holzkohle und 10 Th. Pfeifenthon, oder 10 Th. Koks, 30 Th. Thierkohle, 20 Th. Holzkohle und 40 Th. kurzfaseriger Asbest werden gepulvert trocken

(1) Compt. rend. **76**, 626; Dingl. pol. J. **208**, 174; Chem. Centr. 1873, 539. — (2) Dingl. pol. J. **209**, 396.

mit einander gemischt, das Gemisch mit Melasse zu einem plastischen Teig angemacht (man braucht nahezu gleiche Gewichtsmengen des gepulverten Gemisches und Melasse), die Filter geformt, an der Luft getrocknet und bei Luftabschlufs gebrannt. Die langsam abgekühlten Filter werden durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure und nachheriges Waschen mit Wasser von Asche befreit. Stücke von solchen Kohlen kittet man an einander mit einem dünnen Brei von den bei der Bearbeitung obiger Massen sich bildenden Abfällen und Zuckersyrup. Auch diese Fugen müssen bei Luftabschlufs gebrannt werden.

G. Lemoine (1) bespricht die neueren Methoden der *Chlorbereitung* von Weldon und von Deacon. Weldon hat jetzt folgende Modificationen Seines Verfahrens vorgenommen. Er läfst Salzsäure auf ein Gemisch von 1 Mol. Manganperoxyd und 2 Mol. Magnesia einwirken. Unter Chlorentwickelung bildet sich Manganchlorür und Chlormagnesium. Die Lauge wird nachher verdampft und der Rückstand unter Luftzutritt geröstet. Dabei soll auf's Neue Chlor frei werden nach der Reactionsgleichung :

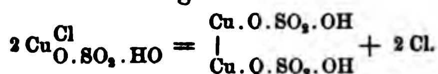


$$MnCl_2 + 2\,MgCl_2 + 4\,O = 2\,MgO\,.\,MnO_2 + 6\,Cl.$$

Man bekommt also wieder ein Gemisch von Magnesia und Manganperoxyd, welches neue Quantitäten von Salzsäure zu zersetzen zermag. Das in der oben erwähnten zweiten Phase des Processes entwickelte Chlor ist nicht rein genug zur Fabrikation von Chlorkalk. Dasselbe wird in Kalkmilch aufgefangen und aus dieser durch Zusatz von Salzsäure wieder in concentrirtem Zustande frei gemacht. Die hier nöthige Salzsäure erhält man durch Condensation der Dämpfe, welche beim Verdampfen der ersten Lauge frei werden. — In Bezug auf Deacon's Procefs schildert Lemoine die jetzt üblichen Apparate. Dieselben bestehen aus einem System von U-förmigen Röhren,

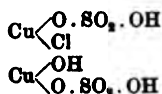
(1) Ann. min. (1873) [7] 3, 5; Dingl. pol. J. 209, 279, 443; vgl. Jahresber. f. 1869, 1081; f. 1870, 1110; f. 1871, 1009.

in denen das Gemisch von Luft und Salzsäure erwärmt wird, aus Regulatoren, in denen die Temperatur des Gasgemisches auf möglichst genau 400° C. gebracht wird, aus Zersetzungsapparaten, in denen das Gasgemisch auf mit Kupfervitriol getränkte Thonkugeln einwirkt, aus Condensatoren, in welchen nicht zersetzte Salzsäure verdichtet, aus Trockenapparaten, in denen dem Chlor die Wasserdämpfe entzogen werden. — In einer Sitzung der „Société helvétique des sciences naturelles" in Schaffhausen sprachen Hurter, E. Kopp, Wislicenus über die *neueren Chlorbereitungsprocesse* (1) von Weldon (2) und von Deacon (3). Hier möge nur die Ansicht von Wislicenus Platz finden über die Theorie des Deaconprocesses. Nach Erlenmeyer hat der Kupfervitriol die Constitutionsformel $Cu\begin{cases}OH\\O.SO_2.OH\end{cases}$. Durch Einwirkung der Salzsäure bildet sich aus dieser Verbindung die folgende: $Cu\begin{cases}Cl\\O.SO_2.OH\end{cases}$. Dieser Körper zersetzt sich bei höherer Temperatur nach der Gleichung:



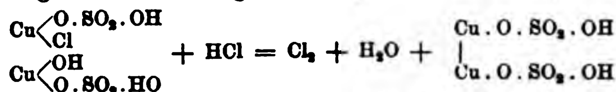
$$2\,Cu\begin{matrix}Cl\\O.SO_2.HO\end{matrix} = \begin{matrix}Cu.O.SO_2.OH\\|\\Cu.O.SO_2.OH\end{matrix} + 2\,Cl.$$

Das so entstandene Sulfat soll durch Aufnahme von Sauerstoff und Salzsäure übergehen in



$$\begin{matrix}Cu\begin{matrix}O.SO_2.OH\\Cl\end{matrix}\\Cu\begin{matrix}OH\\O.SO_2.OH\end{matrix}\end{matrix}$$

eine Verbindung, welche durch Zutritt von weiterer Salzsäure nach folgender Gleichung zerfällt:



$$\begin{matrix}Cu\begin{matrix}O.SO_2.OH\\Cl\end{matrix}\\Cu\begin{matrix}OH\\O.SO_2.HO\end{matrix}\end{matrix} + HCl = Cl_2 + H_2O + \begin{matrix}Cu.O.SO_2.OH\\|\\Cu.O.SO_2.OH\end{matrix}$$

also wieder obiges Sulfat liefert, das auf's Neue Salzsäure und Luft aufnehmen kann u. s. w.

(1) N. Arch. ph. nat. [2] 48, 54. — (2) Jahresber. f. 1870, 1109; f. 1871, 1009. — (3) Jahresber. f. 1870, 1110; f. 1871, 1009; f. 1872, 971.

Nach einer Mittheilung von Lamy (1) erreicht Perret durch eine besondere Benutzung Seines Etagenröstofens eine so vollständige *Entschwefelung der Schwefelkiese*, daſs der Rückstand zur Eisengewinnung dienen kann. Die ein Mal abgerösteten Kiese mit etwa 4 Proc. Schwefelgehalt werden gepulvert und dann nochmals geröstet, indem man sie abwechselnd mit frischen Kiesen auf den Etagen des Ofens ausbreitet. Durch die Verbrennung der frischen Kiese wird so die Wärme zugeführt, die zur Röstung der schwefelarmen Rückstände nöthig ist. Nur 1 bis 2 pro Mille Schwefel soll in den Abbränden bleiben. — Friedr. Bode (2) vertheidigt Seine in Seinem Schriftchen : „Beiträge zur Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation“ ausgesprochene Ansicht über den Werth des von Gerstenhöfer construirten *Röstofens* gegenüber den anderen Ansichten, welche Hasenclever und Grüneberg vertreten.

J. Mc Culloch (3) besprach in einem Vortrage einige Punkte der *Schwefelsäurefabrikation* aus Pyriten. Er berücksichtigte namentlich die Röstöfen für Kiese und die Apparate zur Abscheidung der Oxydationsstufen des Stickstoffs aus der durch den Gay-Lussac gewanderten Schwefelsäure. Dem vielfach jetzt angewandten Glover'schen Thurme (4) macht Er den Vorwurf, daſs in demselben die Oxydationsstufen des Stickstoffs nie vollständig aus der Schwefelsäure wieder frei würden und daſs derselbe eine zu verdünnte Schwefelsäure liefere. Nach Culloch's Ansicht ist die ältere Methode, die aus dem Gay-Lussac tretende Schwefelsäure durch Wasserdampf von den Oxydationsstufen des Stickstoffs zu befreien, vorzuziehen. J. Glover (5) und G. Lunge (6) weisen indessen diese Vorwürfe Culloch's durch aus dem praktischen Betriebe entnommene Zahlen entschieden zurück. — Kunheim (7) be-

(1) Dingl. pol. J. **210**, 399. — (2) Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ingen. **17**, 29 in Dingl. pol. J. **208**, 76. — (3) Chem. News **27**, 124, 135. — (4) Jahresber. f. 1871, 1011. — (5) Chem. News **27**, 152. — (6) Chem. News **27**, 168. — (7) Dingl. pol. J. **210**, 155.

sprach in einem Vortrage die Wirkungsweise des *Gay-Lussac'schen Apparates* in den Schwefelsäurefabriken.

H. A. Smith (1) hat Seine früheren Untersuchungen (2) über das *Auftreten des Arsengehaltes der zur Schwefelsäurefabrikation benutzten Pyrite in den Producten der Sodafabriken* fortgesetzt, indem Er die Menge der arsenigen Säure bestimmte, welche aus den Thürmen, in welchen die Salzsäure condensirt wird, in die Luft entweicht. Er fand die Angabe, dafs das Chlorarsen durch die Berührung mit Wasser in den Koksthürmen vollständig zersetzt würde, nicht bestätigt, ein grofser Theil des Arsens entweicht durch die Condensationsthürme. In dem vom Glaubersalzofen zu dem Condensationsthurme führenden Canale lagerte sich ein Absatz ab, der 43·434 Proc. arsenige Säure enthielt. Die Koks in dem Condensationsthurme, der etwa ein Jahr in Betrieb war, enthielten 2·886 Proc. arsenige Säure. Die Luft in dem von dem Condensationsthurme zur Esse führenden Zuge enthielt in 1000 Kubikfufs 0·158 Grains arsenige Säure. Da durch diesen Canal in der Stunde 31722 Kubikfufs Luft treten, so entweichen durch denselben in der Stunde 5·012, im Tage 115·134 (3) Grains arsenige Säure in die Luft. Zehn Fufs über der Sohle der Esse enthielt die Luft derselben in 1000 Kubikfufs noch 0·086 Grains arsenige Säure. Das Arsen ist wahrscheinlich in der untersuchten Luft noch als Chlorarsen vorhanden, wird aber in der feuchten atmosphärischen Luft bald in arsenige Säure übergehen. — H. A. Smith (4) bespricht im Anschlufs an Seine früheren Mittheilungen (5) über den Arsengehalt von Pyriten, welche zur Schwefelsäurefabrikation benutzt werden, die *Reinigung der Schwefelsäure von Arsen.* Das Erhitzen der Schwefelsäure mit Kochsalz oder das Hindurchleiten von Salzsäuregas

(1) Chem. News **26**, 176; Dingl. pol. J. **207**, 141. — (2) Jahresber. f. 1871, 1014. — (3) Diese Zahl ist aus der Originalabhandlung entnommen; rechnet man den Tag zu 24 Stunden, so beträgt die pro Tag entweichende arsenige Säure 120·288 Grains. — (4) Am. Chemist (1873) **3**, 413. — (5) Jahresber. f. 1871, 1014.

durch Schwefelsäure entfernt das Arsen nie ganz. Die Anwendung von Schwefelwasserstoff führt zu besseren Resultaten. Am Zweckmäfsigsten ist es, die Schwefelsäure mit einer hinreichenden Menge von Schwefeleisen, oder wo ein dadurch bedingter Eisengehalt der Säure stören sollte, Schwefelnatrium zu versetzen. Das Hinzufügen dieser Schwefelmetalle geschieht in einer Bleipfanne, deren Boden mit einer als Filter dienenden Koksschicht bedeckt ist, und welche von einem Mantel überragt wird, durch welchen der überschüssige Schwefelwasserstoff entweichen kann. — Derselbe (1) suchte durch Beobachtungen die günstigsten Verhältnisse für die *Schwefelsäurefabrikation* festzustellen. Die sehr interessante Abhandlung erlaubt keinen Auszug ohne Mittheilung von zahlreichen Tabellen. Hier mögen deshalb nur die Resultate Platz finden, die Er selbst aus Seinen Versuchen folgert: Die beste Form der Bleikammer ist in folgenden Dimensionen gegeben: 150 Fufs (engl.) lang, 25 bis 30 Fufs breit und 10 bis 12 Fufs hoch. Die Temperatur soll möglichst nahe an 200° F. (93·33° C.) in der Kammer erhalten werden; diese Temperatur mufs durch den einströmenden Dampf erhalten werden. Wenn man die Kammern in Betrieb setzt, soll man Schwefelsäure, nicht Wasser, benutzen zur Bedeckung des Bodens in der Kammer.

K. Lund (2) stellte Versuche an über die *Feuergefährlichkeit der rauchenden Salpetersäure*, welche einige Eisenbahndirectionen veranlafste, den Transport der Säure zu verbieten. Natürlich kann nur von einer Gefährdung der brennbaren Substanzen die Rede sein, welche die Säureballons als Packmaterial oder als Bestandtheile der Transportmittel umgeben. Lund arbeitete mit reiner concentrirter Säure von 1·505 spec. Gew. und mit rother rauchender Säure von 1·520 spec. Gew. und 3·51 Proc. Untersalpetersäuregehalt. Indem Er diese Säuren tropfenweise oder plötzlich in grofse Mengen von Stroh, Säg-

(1) Aus Phil. Mag. in Am. Chemist **3**, 415. — (2) Pol. Notizbl. 1873, Nr. 2; Dingl. pol. J. **207**, 512.

spänen, Sackleinwand brachte, trat eine lebhafte Entwicklung von rothen Dämpfen und eine Erhitzung auf 43 bis 65° C. ein; die genannten Substanzen wurden dabei zum Theil verkohlt, aber nie trat eine Entzündung ein und nie zeigten die zersetzten Packmaterialien die Fähigkeit, durch Explosion sich zu entzünden. Die rauchende Salpetersäure ist deshalb bei Eisenbahntransporten nicht als feuergefährlich zu bezeichnen.

W. Thorn (1) stellte Versuche an über die Gewinnung von *Oxalsäure*. Zunächst studirte Er die Wirkung von ätzenden Alkalien auf Sägespäne. Die Alkalihydrate wurden in wässerigen Lösungen von 30 bis 42° B. angewandt; concentrirte Laugen sind vorzuziehen, weil sie ein Verspritzen der Schmelze verhindern. Bei Anwendung von reinem Natriumhydrat erhielt Thorn bei Einwirkung von 1 Gewth. Holz auf 2 Gewth. Natriumhydrat, wenn das Gemisch in dicker Schicht erhitzt wurde bei 200° C. 36·0, bei 240° C. 33·2 Proc. des Holzes an Oxalsäure. Bei Wiederholung des Versuches unter Anwendung einer dünnen (1 bis 1·5 cm dicken) Schicht bei 200° C. 34·68, bei 220° C. 31·60 Proc. von dem Gewichte des Holzes an Oxalsäure. Als 1 Gewth. Holz mit 4 Gewth. Natriumhydrat erhitzt wurden, lieferten dicke Schichten bei 240° C. 42·30, dünne Schichten bei 240° C. 52·14 Proc. des Holzes an Oxalsäure. Gröſser war die Ausbeute, wenn das Natriumhydrat ganz oder theilweise durch Kaliumhydrat ersetzt wurde. Ein Gemisch von 10 Th. KHO, 90 Th. NaHO und 50 Th. Holz zeigte groſse Neigung zum Verkohlen. Nur bis 180° C. direct erhitzt nahm das Gemisch rasch eine Temperatur von 360° C. an unter vollständiger Zersetzung der gebildeten Oxalsäure. Beim Erhitzen in dünnen Schichten lieferte ein Gemisch von 40 KHO, 60 NaHO und 50 Holz nahezu dasselbe Resultat, als wenn nur Kaliumhydrat angewendet wäre, es wurden dabei bei 240 bis 250° C. 80·57 resp. 81·23 Proc. vom Gewichte des Holzes an

(1) Dingl. pol. J. **210**, 24; J. pr. Chem. [2] **8**, 182; Chem. Centr. 1873, 744, 768.

Oxalsäure erhalten. Aufblasen von erhitzter Luft war insofern von günstiger Wirkung, als dieselbe Ausbeute an Oxalsäure aus den Gemischen in kürzerer Zeit erreicht wurde. Zusatz von Braunstein zu den Mischungen zeigte sich wirkungslos. Weiches Holz lieferte bessere Ausbeute als hartes, Tannenholz, Föhrenholz, Pappelholz gaben nahezu gleiche Ausbeute (etwa 80 Proc. des lufttrockenen Holzes), Buchenholz lieferte 79, Eichenholz 75 Proc. Oxalsäure. Wenn man dickere Schichten des Gemisches schmilzt, erhält man das günstigste Resultat bei Anwendung von 100 Gewth. Aetzalkali auf 75 Gewth. Holz; bei Benutzung von dünnen Schichten kann die Ausbeute durch noch gröfsere Menge von Holz gesteigert werden, indefs ist es dann schwer, die Schmelze vorzunehmen. In der Praxis wird das Verhältnifs von 1 Th. Holz und 2 Th. Alkali nicht weit überschritten werden können. Zur Gewinnung der Oxalsäure aus der Schmelze kocht man letztere mit Wasser aus, concentrirt die Lösung auf 38° B. (1·35 spec. Gew.) und läfst erkalten. Fast alle Oxalsäure scheidet sich dann als Natriumoxalat in Körnern aus. Das gewaschene Natriumsalz kocht man darauf mit Kalkmilch und zersetzt das Calciumsalz durch Schwefelsäure. Wird die hier erhaltene Lösung auf 15° B. (1·116) concentrirt, so krystallisirt der gelöste Gyps aus. Die davon befreite Lösung liefert sodann auf 30° B. (1·261) eingedampft Krystalle von Oxalsäure. — Die verschiedenen, ätzende Alkalien enthaltenden Laugen concentrirt man auf 40° B. (1·380), trägt Sägespäne ein und calcinirt das Gemisch. Aus der verkohlten Masse laugt man die Alkalien aus, macht die Lösung durch Kalk ätzend und verwendet sie auf's Neue nach Concentration auf 42° B. zur Fabrikation von Oxalsäure. — Kleie, welche an Stelle von Sägemehl vorgeschlagen wurde, giebt keine gröfseren Mengen von Oxalsäure, als Holz, ist aber viel theurer. — Lignose, dargestellt durch Kochen von Holz mit verdünnter Salzsäure, lieferte um 33 bis 38 Proc. weniger Oxalsäure beim Erhitzen mit ätzenden Alkalien, als das Holz.

Th. Becker (1) theilt das Verfahren mit, nach welchem *aus den Stafsfurter Salzen Chlorkalium* dargestellt wird. Das von Ihm geschilderte Verfahren ist auf Versuche über die Löslichkeit der verschiedenen Salze gestützt, welche Becker auf Veranlassung von A. Franck durchführte. Auch die Resultate dieser Versuche sind in Tabellen in der Abhandlung zusammengestellt.

Francis E. Engelhardt (2) setzte Seine Mittheilungen über die *Salzgewinnung in Syracuse* (New-York) fort (3).

D. Hill (4) lieferte in einem Vortrage eine interessante Uebersicht über die im Laufe der Zeit vorgeschlagenen Methoden der *Sodafabrikation*.

J. Hargreaves (5), welcher *Natriumsulfat* gewinnt durch Einwirkung von schwefliger Säure, Luft und Dampf auf Chlornatrium bei einer Temperatur von 800 bis 900° F., vertheidigt diese Methode gegen einige Vorwürfe, welche derselben von Hill in dem oben erwähnten Vortrage gemacht wurden.

A. Scheurer-Kestner's Abhandlung (6) über die *Natriumverluste bei dem Leblanc'schen Sodaprocefs* durch Bildung unlöslicher Salze ist auch in die Ann. chim. phys. (7) aufgenommen.

R. Wagner (8) giebt eine Schilderung der geschichtlichen Entwicklung des als *Ammoniakverfahren* bezeichneten *Sodaprocesses* und bespricht die Vorzüge, welche diese neue Methode vor dem alten Leblanc'scheu Verfahren besitzt.

G. Lunge (9) suchte das Verfahren der *Sodafabrikation* durch Einwirkung von Glaubersalz, Baryumcarbonat und Kohlensäure auf einander, ein Verfahren, das schon früher von R. Wagner, von Brunner u. A. in Vorschlag gebracht wurde,

(1) Monit. scientif. [3] **3**, 517. — (2) Am. Chemist 1873, **3**, 407 u. 448; **4**, 11 u. 165. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1872, 975. — (4) Chem. News **27**, 163. — (5) Chem. News **27**, 183. — (6) Jahresber. f. 1872, 976. — (7) Ann. chim. phys. [4] **28**, 509. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1161; N. Rep. Pharm. **22**, 712; N. Jahrb. Pharm. **40**, 146; Dingl. pol. J. **209**, 282; Monit. scientif. [3] **3**, 1093. — (9) Dingl. pol. J. **208**, 137.

dadurch praktisch zu machen, dafs Er einen Weg ersann, um die Hülfsmittel für die Verwandlung von Natriumsulfat in Carbonat möglichst vollständig wiederzugewinnen. Möglichst reine Kohlensäure (Verbrennungsgase von Koks werden glühend durch Calciumcarbonat geleitet) wird durch eine Reihe von geschlossenen Gefäfsen geprefst, von denen die ersten eine Lösung von Glaubersalz und gefälltes Baryumcarbonat enthalten; die nächsten Gefäfse stehen höher und enthalten eine Lösung von Schwefelbaryum. In den ersten Gefäfsen löst die einströmende Kohlensäure Baryumcarbonat auf unter Bildung von Dicarbonat, welches aber stets sofort nach der Entstehung durch das Natriumsulfat zersetzt wird in Baryumsulfat und saures Natriumcarbonat. Die hier nicht absorbirte Kohlensäure wird in den anderen Gefäfsen benutzt zur Zersetzung von Schwefelbaryum (durch Glühen des Sulfates mit Kohle erhalten) und Bildung von Baryumcarbonat. Das aus diesen Gefäfsen entweichende Schwefelwasserstoffgas hat Lunge versuchsweise in mit Kalk neutralisirte Chlorrückstände geleitet, Er wollte nachher durch Rösten des Schwefelmangans Sulfat erzeugen, welches neue Mengen von Schwefelwasserstoff aufnehmen könnte. Jedenfalls wäre hier die Methode zu vervollkommnen, um die Wiedergewinnung des Schwefels zu ermöglichen. Die oben erhaltene Lösung von Natriumdicarbonat wird zur Trockne verdampft. Die dabei frei werdende Kohlensäure wird in den Kreis der Processe wieder zurückgeführt.

G. Feichtinger (1) untersuchte *Wasserglaslösungen*, welche zu stereochromischen Anstrichen benutzt werden. Eine Firma in Wien lieferte zu den dickflüssigen Anstrichfarben, in welchen die Lösung eines Wasserglases von der Zusammensetzung Kieselsäure 51·79 Proc., Kali 39·05, Natron 9·16 mit den Erdfarben angerührt war, ein Verdünnungsmittel, welches eine das spec. Gewicht 1·120 besitzende Lösung eines Wasserglases war, das 66·14 Proc. Kieselsäure, 25·64 Kali und 8·22 Natron enthielt.

(1) Dingl. pol. J. 210, 440.

Den gröfseren Kieselsäuregehalt des letzten Wasserglases hält Feichtinger für absichtlich zugesetzt, damit der Kohlensäuregehalt der Luft nicht so rasch auf die Farben zersetzend einwirke. Die angewandten Farben bestanden aus Gemischen von Eisenoxyd, Calcium- und Magnesiumcarbonat und Thon, schwarze Farben enthielten Braunstein und Kienrufs. Diese Farben müssen auf vollständig erhärteten, am besten alten Kalkmörtel aufgetragen werden. — Die Gesellschaft „vieille Montagne" bringt Wasserglasfarben in den Handel, in denen gerösteter eisenhaltiger Galmei in einer Lösung von Wasserglas suspendirt ist, welches 67·05 Proc. Kieselsäure, 29·40 Kali und 3·52 Natron enthält.

Picot (1) beobachtete bei Versuchen mit Kaninchen, dafs *Natriumsilicat* diese Thiere tödtet, wenn ihnen nur 1 g des Salzes gegeben wird. Das Salz zerstört die rothen Blutkügelchen, bewirkt tiefe Ohnmachten, Fieber und durch den Verdauungsapparat eingeführt Durchfall. Natriumsilicat hindert den Tod des Thieres nicht, wenn ihm Traubenzucker und Hefe gegeben wird. Ebenso wirkt es der tödtlichen Wirkung von Injectionen faulenden Blutes nicht entgegen.

Champouillon (2) dagegen gründet auf die Thatsache, dafs faulender Eiter durch eine Lösung von Natriumsilicat zum Gerinnen gebracht und desodorisirt wird, dafs durch eine concentrirte Lösung von Natriumsilicat die mikroskopischen Organismen getödtet werden, welche die Infection bei Krankheiten bewirken, dafs Schleimflüsse durch das Salz coagulirt werden, eine vielseitige *Anwendung des Natriumsilicats in der Medicin.* Katarrhalische Erkrankungen der Respirationsorgane, der Urinwege, Diphtheritis u. s. w. will Er durch Injectionen und Inhalationen des Salzes heilen.

Nach einer Mittheilung der Musterzeitung (3) wird jetzt vielfach *Borax als Waschmittel* benutzt. Borax kann vortheilhaft Soda und theilweise Seife ersetzen. In vielen Schön-

(1) Compt. rend. [illegible], 99; vgl. Jahresber. f. 1872, 867. — (2) Compt. rend. [illegible], 855. — (3) Dingl. pol. J. [illegible], 289.

heitsmitteln, Zahnpulvern u. s. w. ist Borax die wirksame Substanz.

L. l'Hote (1) stellt *Ammoniumsulfat* dar, indem Er Abfälle von Wolle, Häuten, Haaren u. s. w. mit einer Lösung von Aetznatron in der 9 bis 10fachen Menge Wasser in der Kälte behandelt, zu dem Gemische, wenn die organischen Massen gelöst oder wenigstens sehr aufgelockert sind, so viel Aetzkalk hinzufügt, daſs ein dicker Teig entsteht, diesen in eisernen Retorten erhitzt und das freiwerdende Ammoniak in Schwefelsäure auffängt. Der zuletzt auf Rothgluth erhitzte Retorteninhalt, der dann Natriumcarbonat und Aetzkalk enthält, liefert bei der Behandlung mit Wasser wieder Aetznatron, das aufs Neue benutzt werden kann. — Die Bemerkung von Mène (2), daſs dieses Verfahren schon 1869 von Martin und Mène vorgeschlagen, aber nicht praktisch sei, weist l'Hote (3) zurück. Martin und Mène hätten einfach Natronkalk mit den organischen Abfällen gemischt geglüht, hätten aber nie die homogene Masse bekommen, die Er nach dem obigen Verfahren erhielte.

Bruno Terne (4) schlägt vor, das sogenannte Tankwasser, welches in den Schlächtereien von Chicago beim Auskochen von Fleischabfällen zum Zweck der Fettgewinnung als Nebenproduct erhalten wird, zur *Fabrikation von Ammoniaksalzen* zu benutzen. Ein Liter dieses Wassers liefert 6·8 bis 8·6 g Salmiak. E. Siebel (5) jedoch weist darauf hin, daſs in den colossalen Schlächtereien von Chicago, in denen in den Wintermonaten bis zu 30000 Thiere pro Tag geschlachtet werden, Blut billiger zu haben wäre als Tankwasser und daſs selbst diese an Stickstoff reichere Substanz bis jetzt nur als Dünger Werth besitze.

Nakh (6) benutzt die bei der Erzeugung von Kohlensäure sich bildende feine vertheilte Gypsmasse und das Calciumcarbonat, welches bei der Herstellung von Aetzlaugen aus Alkali-

(1) Compt. rend. **76**, 1085; Dingl. pol. J. **209**, 156. — (2) Compt. rend. **76**, 1307. — (3) Compt. rend. **76**, 1418. — (4) Dingl. pol. J. **209**, 386. — (5) Dingl. pol. J. **210**, 79. — (6) Deutsch. Industriezeitung in Dingl. pol. J. **210**, 79.

carbonaten und Kalk entsteht, zur Gewinnung von *Patentkreide*. Das geschlämmte Gemisch wird gepreſst, in Stücke zerschnitten und diese getrocknet.

Nach einer Mittheilung von G. Lemoine (1) wendet man in der Washington-Fabrik bei Newcastle jetzt zur Gewinnung von *Magnesiumcarbonat* das von Pattinson erfundene Verfahren an, nach dem fein gemahlener Dolomit mit Wasser in einem Gefäſse gerührt wird, in welches unter einem Druck von 5 bis 6 Atmosphären Kohlensäure eingepumpt wird. Der Magnesiumgehalt des Dolomits geht leichter in Lösung als der Calciumgehalt. Die so dargestellte Lösung von Magnesiumdicarbonat wird durch Dampf in geschlossenen Cylindern zersetzt. Die frei werdende Kohlensäure kann wieder benutzt werden, das abgeschiedene Magnesiumcarbonat aber formt man in Ziegel und läſst trocknen.

Die deutsche Industriezeitung 1873, S. 173 beschreibt die von Gebrüder Scherler in Tagolsheim (Elsaſs) eingeführte Methode zur Zerkleinerung und Sortirung des *Schmirgels* (2). Die gröſsten Stücke Schmirgelgestein (von über 50 kg Gewicht) werden zuerst durch einen Dampfhammer von 3000 kg Bärgewicht zerstampft, dann die Stücke unter Pochwerken bis auf Nuſsgröſse zerkleinert, diese endlich durch Quetschwalzen so fein pulverisirt, daſs trockenes Sieben oder Schlämmen benutzt werden kann zur Sortirung des Pulvers nach Korngröſse.

C. M. Kurtz (3) liefert eine Beschreibung der Fabrikation von *Alaun* in Montioni (bei Massa marittima in der Grossetanischen Maremma). Das Rohmaterial ist Alaunstein, der durch Einwirkung von aus Schwefelwasserstoff entstandener Schwefelsäure auf Schiefer gebildet wurde. Nicht aller bergmännisch gewonnener Alunit ist brauchbar, die Arbeiter unterscheiden pietra buona von pietra falsa oder trista. Die guten Steine unterscheiden sich von den schlechten durch höheres spec. Gewicht

(1) Bull. Soc. d'Encouragement 1873, Juni, S. 362 in Dingl. pol. J. **209**, 467. — (2) Dingl. pol. J. **208**, 359. — (3) Dingl. pol. J. **210**, 358.

und gröfsere Härte. Der an Kali arme pietra falsa geht an der Luft liegend allmählich in kaolinartige Massen über, welche als Puzzolane benutzt werden können. Die guten Steine werden zunächst gebrannt, bis sie beginnen saure Dämpfe zu liefern. Das Brennen geschieht in den periodischen Kalköfen ähnlichen Einrichtungen. Die gebrannten Steine, in denen nun Alaun und wasserfreie Thonerde enthalten ist, bleiben zunächst etwa 40 Tage auf Haufen liegen, indem man sie von Zeit zu Zeit mit Wasser befeuchtet. Sind die Massen dadurch zerfallen, so bringt man sie in eiserne, etwa 3 Meter tiefe Kessel und kocht sie hier mit Wasser aus. Das Ungelöste wird ausgeschöpft, neue Mengen von gebranntem Steine eingetragen, bis die Lösung concentrirt ist. In hölzernen Gefäfsen läfst man den Alaun auskrystallisiren; es fehlen an ihm die Würfelflächen neben Octaëderflächen nie. Die Mutterlauge wandert wieder in den Lösekessel. Die Ausbeute beträgt nur 14 bis 15 Proc. des angewandten Alaunsteins.

Der „Moniteur scientifique" liefert eine Schilderung der *Alaunfabrikation* (1) unter besonderer Berücksichtigung des Verfahrens von Spence, welches im Wesentlichen darin besteht, dafs gerösteter Steinkohlenschiefer aus Süd-Lancashire mit Schwefelsäure von 1·35 spec. Gewicht 36 bis 48 Stunden gekocht wird, dafs diese Lösung sodann durch Dämpfe neutralisirt wird, die man aus Gaswasser durch Erhitzen mit Kalk erzeugt, dafs man das durch gestörte Krystallisation erhaltene Ammoniakalaunmehl durch Dampf, welcher durch seine Condensation das nöthige Wasser liefert, wieder auflöst und in grofsen Krystallen langsam anschiefsen läfst.

W. Morgan (2) prüfte die Angaben von C. Unger (3), nach welchen im blauen *Ultramarin* Stickstoff enthalten sein sollte. Morgan bekam weder beim Erhitzen von reinem ausgewaschenem Ultramarin mit saurem Natriumsulfat im Kohlen-

(1) Monit. scientif. [3] **3**, 480. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 24; Dingl. pol. J. **207**, 216; Chem. News **27**, 39. — (3) Jahresber. f. 1872, 982.

säurestrome, noch beim Schmelzen von Ultramarin mit geglühtem Phosphorsalz, noch endlich beim Glühen von Ultramarin mit Natronkalk Stickstoff, resp. Ammoniak in quantitativ zu bestimmenden Mengen; Er hält deshalb die Angaben von Unger für nicht richtig.

G. Scheffer (1) stellte Untersuchungen über die Zusammensetzung des *Ultramarins* an. Er beobachtete, dafs bei unterdrückter Ultramarinbildung ein gelber Körper entstehe, der allmählich bei weiterem Fortschreiten der Operation in einen rothen, violetten, plötzlich blauen Körper übergehe. Er analysirte diese verschiedenen Körper. Er zog zuerst durch Waschen mit Wasser das Natriumsulfat aus und analysirte das Ungelöste.

	Gelb	Roth	Blau
Na_2SO_4	28·88	24·50	17·95 bis 19·32.

Die unlöslichen Massen enthielten :

SiO_2	49·55	46·35	49·38 bis 50·64
Na	8·97	9·93	11·90 „ 12·00
Al_2O_3	22·13	23·30	20·95 „ 20·95
St	13·22	13·96	14·02 „ 13·46
$S\beta$	12·27	12·15	12·00 „ 11·05.

St ist die Gesammtmenge des Schwefels, $S\beta$ ist die Menge Schwefel, welche bei Zersetzung der Substanz mit Salzsäure zurückblieb. Nur die blaue Farbe enthielt freien Schwefel, welcher durch Schwefelkohlenstoff oder durch Rösten entfernt wurde.

Bronner (2) giebt eine Vorschrift zur Darstellung von *Zinnchlorid*. Möglichst reines Zinnchlorür (frei von Eisen und von Sulfaten) wird in rauchender Salzsäure gelöst und sodann auf je 1 Pfd. Zinnchlorür im Maximum 90 g Kaliumchlorat zugesetzt, bis die Flüssigkeit gerade beginnt sich gelb zu färben und Chlor zu entwickeln. Einen etwa vorhandenen Gehalt an freiem Chlor kann man leicht beseitigen durch Zusatz von etwas Zinnchlorür. Diese Vorschrift ist namentlich für Färber bestimmt, für welche das Zinnchlorid des Handels häufig nicht

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1450. — (2) Dingl. pol. J. 209, 77.

rein genug ist. Für diese Zwecke ist der Gehalt des Präparates an Chlorkalium nicht störend.

J. Lorscheid (1) theilt mit, dafs Er schon im Jahre 1865 ähnliche Beobachtungen über das *Rothfärben von Bleiweifs* gemacht habe, wie sie im letzten Jahre von Bannow und Krämer (2) veröffentlicht wurden. Auch Er erkannte, dafs die rothfärbende Substanz nur Blei und Sauerstoff enthielt, Er fand aber, dafs auch Bleiperoxyd darin vorkommen könne. Die Rothfärbung des Bleiweifs tritt nach Seinen Beobachtungen bei dem deutschen Verfahren ein, bei Mangel an Kohlensäure. Rothes Bleiweifs läfst sich durch wiederholte Behandlung mit Essigsäuredämpfen und Kohlensäure entfärben. Auch beim Schlämmen des Bleiweifs kann eine Schwarzfärbung eintreten. Lorscheid ist der Ansicht, dafs in diesem Falle Bleisuboxyd sich bilde bei der Bewegung des im Bleiweifs fein vertheilten metallischen Bleies im Wasser.

K. v. Weise (3) macht Mittheilungen über *Bleiweifsfabrikation* nach der sogenannten deutschen Methode, bei der dünne gegossene Bleitafeln in gemauerten Kammern der Einwirkung von Wasser und Essigdämpfen, atmosphärischer Luft und Kohlensäure ausgesetzt werden. Das so dargestellte Bleiweifs vereinigt die guten Eigenschaften des holländischen und französischen. Das beste Bleiweifs hat die Zusammensetzung : $2PbCO_3 + PbH_2O_2$. Je näher die Zusammensetzung des Productes dieser Formel kommt, um so vorzüglicher ist dasselbe. Verschlechtert wird die Farbe, wenn in die Kammern zu viel Kohlensäure eintritt, es bildet sich dann krystallinisches, schlecht deckendes, häufig etwas grau gefärbtes neutrales Carbonat; wird zu wenig Wasser und Essigsäure in die Kammern geleitet, so mischt sich dem Bleiweifs wasserfreies Bleioxyd hinzu und ertheilt ihm einen röthlichen Ton.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 21; Dingl. pol. J. **207**, 217; Chem. Centr. 1873, 271; Chem. News **27**, 71; Bull. soc. chim. [2] **19**, 475. — (2) Jahresber. f. 1872, 988. — (3) Aus Monatsschrift des Gewerbevereins in Cöln 1872, 300 in Dingl. pol. J. **209**, 484.

B. Renault (1) theilt in Bezug auf Seine früheren Angaben über *Reduction von Silbersalzen* (2) mit, dafs reines Wasserstoffgas diese Reduction nicht bewirke, wie Er früher geglaubt habe, sondern nur Wasserstoffgas, welches durch Spuren von Arsen- oder Siliciumwasserstoff verunreinigt sei.

Explosive Körper, Zündwaaren.

F. A. Abel (3) bespricht die neueren Fortschritte auf dem Gebiete der *Sprengmittel.* Er hebt namentlich hervor, dafs Sprengpulver in seiner Wirkung wesentlich gesteigert werden könnte, wenn es durch Detonation entzündet würde.

F. Papillon (4) lieferte eine umfangreiche Abhandlung über die modernen *explosiven Substanzen.*

E. Roberts (5) soll ein Verfahren erfunden haben, um durch Zusatz von Wasser oder hygroskopischen Salzen *explosive Substanzen* gegen Schlag, Reibung, Stofs unempfindlich zu machen, sie aber zugleich in einen Zustand zu versetzen, bei dem sie durch detonirende Knallpräparate entzündet werden können.

De Tromenec (6) benutzt zur *Vergleichung verschiedener Pulversorten* mit einander die Bestimmung der Erwärmung, welche eintritt bei dem Verbrennen des Pulvers in einem geschlossenen Raume. Ein cylindrisches Gefäfs von 3 bis 4 cm Wandstärke und von 500 cbcm innerem Raum nahm 5 g Pulver auf. Die innere Höhlung konnte durch Schraubenstöpsel vollständig abgeschlossen werden. Durch Drähte, welche in die Wandung dicht eingekittet waren, konnte mit Hülfe eines elek-

(1) Compt. rend. **76**, 384; Dingl. pol. J. **207**, 511. — (2) Jahresber. f. 1872, 271 u. 1081. — (3) Aus Mech. Magaz. in Am. Chemist (1873) **3**, 264. — (4) Monit. scientif. [3] **3**, 718. — (5) Berggeist in Dingl. pol. J. **210**, 393. — (6) Compt. rend. **77**, 126; Dingl. pol. J. **209**, 201; Monit. scientif. [3] **3**, 889; vgl. Bunsen u. Schischkoff, Jahresber. f. 1857, 626.

trischen Stromes die Entzündung des Pulvers erreicht werden. Dieses Gefäfs wurde in einen mit Wasser gefüllten Behälter gebracht, der mit schlechten Wärmeleitern umgeben war. Vor und nach der Verbrennung des Pulvers wurde die Temperatur beobachtet. Der ganze Apparat wog (reducirt auf Wasser) 526 g, das Wasser 1500, so dafs im Ganzen 2·026 kg die Temperaturerhöhung erlitten. — Geschützpulver von Bouchet brachte eine Temperatursteigerung von 2·1° hervor, 1 kg Pulver liefert daher bei der Verbrennung in dem geschilderten Apparate 850 Calorien. — Sprengpulver bewirkte eine Temperaturerhöhung um 1·8°, 1 kg desselben entspricht also 729 Calorien. — Englisches Pulver steigerte die Temperatur um 2·2°, 1 kg liefert also 891 Calorien. — Diese Zahlen 850, 729, 891 können zum Vergleich der Pulversorten dienen.

F. A. Abel (1) lieferte in einem Vortrage eine Zusammenstellung der Vorschläge, um *Schiefspulver durch andere explosive Substanzen zu ersetzen.*

Burkart (2) berichtet über Versuche, die man in England anstellte über das Verbrennen von *comprimirter Schiefsbaumwolle.* Die comprimirte Schiefsbaumwolle, in Kisten verpackt in einem Holzschuppen aufgestellt, der nachher entzündet wurde, explodirte, wenn sie in Kisten gelagert war, deren Wände stärker als 0·5 Zoll waren. In leichteren Kisten brannte sie ruhig ab.

P. Champion und H. Pellet (3) bestimmen den Gehalt an Nitroglycerin in *Dynamiten*, welche mit indifferenten Substanzen (Infusorienerde, Asche, Tripel u. s. w.) gemischt sind, indem Sie das Präparat mit Holzgeist ausziehen und die Lösung im Wasserbade verdampfen bis zum constanten Gewicht. Durch Fällung des Nitroglycerins aus der Holzgeistlösung mit Wasser bekommt man immer holzgeisthaltiges Nitroglycerin. Dynamite, welche mit Harz, Salpeter u. s. w. gemischt sind, behandeln

(1) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 565 u. 583. — (2) Aus „Berggeist“ in Dingl. pol. J. **207**, 178. — (3) Bull. soc. chim. [2] **19**, 496; Monit. scientif. [3] **3**, 1036.

Sie mit heifsem Wasser. Nitrate gehen in Lösung, Harze scheiden sich auf dem Wasser ab. Hierauf trennt man Nitroglycerin von den unlöslichen Substanzen mit Holzgeist wie oben.

Roux und Sarrau (1) untersuchten die Bedingungen, unter denen *Dynamit* explodirt. Nach Ihnen kann man zwei Arten von Explosionen dieses Sprengstoffes unterscheiden. Durch Percussion wird die heftigste Explosion hervorgebracht, bei der 1 Gewichtsth. Dynamit dieselbe Wirkung ausübt wie 10 Gewichtsth. Pulver. Durch einfaches Entzünden ist Dynamit nie zu einer so heftigen Exploxion zu bringen, in der Regel brennt er einfach ab oder bewirkt in geschlossenen Räumen eine Explosion wie das doppelte Gewicht Pulver. Bei Feuersbrünsten ist Dynamit daher kaum gefährlicher als Pulver. Je schwerer ein Dynamit zu entzünden ist, um so weniger leicht kann er zur Explosion gebracht werden. Dynamite, welche mit Quarzsand hergestellt sind, entzünden sich leicht und explodiren durch die ganze Masse hindurch; dagegen Dynamite, welche Thon enthalten, sind so schwer entzündlich, dafs nur der dicht neben der Zündkapsel liegende Theil explodirt, der Rest aber nur langsam abbrennt oder mit der Heftigkeit von Pulver explodirt.

Roux und Sarrau (2) ermittelten die *Verbrennungswärme verschiedener explosiver Substanzen.* Zu den Versuchen benutzten Sie cylindrische gufseiserne Bomben von 6 mm Wandstärke und einem inneren Rauminhalt von 270 bis 280 cbcm. Ein isolirt eingeführter Draht konnte im Innern der Bombe durch einen galvanischen Strom zum Glühen gebracht und dadurch das Pulver entzündet werden. Die Bombe war in ein kupfernes mit Wasser gefülltes Gefäfs gelegt (0·140 m Durchmesser, 0·160 m Höhe, 1·830 kg Wasserinhalt). Die Temperatur des Bades wurde vor der Explosion und nachher beobachtet. Die Differenz zwischen Minimum und Maximum der Temperatur sei Δ, das Gewicht des ganzen Apparates P; dann ist also die ent-

(1) Compt. rend. **76**, 1089; Monit. scientif. [3] **3**, 514 u. 1007. — (2) Compt. rend. **77**, 138, 478; Dingl. pol. J. **209**, 308; **210**, 21; Monit. scientif. [3] **3**, 836.

wickelte Wärme PΔ. Zwei Fehlerquellen sind hier zu berücksichtigen. Zunächst kann Wärme verloren gehen durch Wärmeausstrahlung des Calorimeters. Die zweite Quelle für Fehler liegt in dem Unterschiede zwischen der inneren und äufseren Temperatur der Bombe während der Maximaltemperatur des Bades. Dieser Unterschied ist von der Art, dafs durch ihn der Verlust an Wärme durch Ausstrahlung des Calorimeters gedeckt wird.

Pulvergattung	Mengungsverhältnifs			Entwickelte Calorien pro 1 kg Pulver	Gewicht der Gase pro 1 kg Pulver
	Salpeter	Schwefel	Kohle		
Feines Jagdpulver	78	10	12	807·3	0·337
Geschützpulver	75	12·5	12·5	752·9	0·412
Gewehrpulver (B)	74	10·5	15·5	730·8	0·414
Ausländisches Pulver	72	13	15	694·2	0·466
Sprengpulver	62	20	18	570·2	0·499

Diese Versuche wurden so ausgeführt, dafs immer die Zersetzungsproducte von 8 g Pulver ein Volum von 275 cbcm einnahmen.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde das auf 0° und 760 mm Druck reducirte Volum der gasförmigen Verbrennungsproducte jener fünf Pulversorten ermittelt. Das Pulver wurde dabei in ähnlicher Weise, wie oben, entzündet, in einem schmiedeisernen Cylinder von 22 mm innerem Durchmesser und 3 dcm Höhe verbrannt. An einem Ende fest geschlossen stand am anderen Ende der Cylinder mit einem Differentialmanometer in Verbindung, bei dem Quecksilber als Sperrflüssigkeit in den Schenkeln benutzt war, deren Querschnitte im Verhältnifs 1 : 100 zu einander standen. Nach der Explosion wurde jedes Mal gewartet bis der Stand des Quecksilbers constant wurde, dann der Druck abgelesen. Der Rauminhalt des Cylinders war bekannt, man hatte so alle Daten, um das Volum der Gase auf 0° und 760 mm zu reduciren.

Pulvergattung	Calorien	Celsius'-scheGrade (absolute Temper.)	Volum bei 0° u. 760 mm (Liter)	Atmosphären Druck	Meter Tonnen
Feines Jagdpulver	807·3	4654	234	3989	373
Geschützpulver	752·9	4360	261	4168	349
Gewehrpulver (B)	730·8	4281	280	4339	339
AusländischesPulver	694·2	4042	281	4160	324
Sprengpulver	570·2	3872	307	4792	270

Die geschilderten Apparate wurden auch benutzt, um einige andere explosive Substanzen in der angedeuteten Weise zu untersuchen. Es wird erwähnt, dafs die Dynamitprobe nicht durch eine Zündpille, sondern durch Entzündung zum Verbrennen gebracht, also nur eine Explosion zweiter Ordnung bei dem Versuche erreicht wurde.

Substanz	Calorien pro 1 kg Substanz	Gewicht der Gase pro 1 kg	Volum bei 0° u. 760 mm Druck pro 1 kg
Schiefsbaumwolle	1056·3	0·853 kg	720 l
Dynamit von Vonges (à 75 Proc.) . .	1290·0	0·600 „	455 „
Kaliumpikrat	787·1	0·740 „	576 „
Mischung von 55 Kaliumpikrat und 45 Salpeter	916·3	0·485 „	434 „
Mischung v. gleichen Gewichten Kaliumpikrat u. Kaliumchlorat	1180·3	0·466 „	329 „

Guiot (1) kritisirt diese Arbeiten von Roux und Sarrau.

R. Radau (2) berechnet, indem Er die Arbeiten Berthelot's zu Grunde legt, die *explosive Kraft einiger Sprengmittel*. Er fand, dafs 1 kg der explosiven Stoffe folgenden Nutzeffect in Metertonnen liefert: Pulver 67, Schiefsbaumwolle 172, Nitroglycerin 345.

P. Champion und H. Pellet (3) construirten ein Instrument zum Messen der Geschwindigkeit der Verbrennung von

(1) Monit. scientif. [3] **3**, 748. — (2) Monit. scientif. [3] **3**, 835. — (3) Monit. scientif. [3] **3**, 1031.

Zündern der Projectile. Ohne Abbildung ist die Beschreibung nicht wiederzugeben.

M u s c h a m p (1) stellt eine *explosibele Substanz* her, indem Er aus hartem Holz gewonnenes Holzzeug 24 bis 30 Stunden mit einem Gemisch von 1 Th. Salpetersäure (spec. Gew. 1·4 bis 1·5) und 2 Th. Schwefelsäure (spec. Gew. 1·80 bis 1·84) behandelt, darauf 20 Tage lang mit Wasser wäscht, mit einer verdünnten Lösung von Kaliumcarbonat kocht, wieder wäscht und trocknet. Der so erhaltene Stoff soll namentlich zur Füllung von Torpedos und zum Sprengen sich eignen, Geschütze gefährdet er durch zu plötzliche Dampfbildung. Man kann durch Behandlung der Substanz mit einer Lösung von Zinkvitriol die Heftigkeit der Verbrennung mäſsigen.

Aus einer umfangreichen Abhandlung (2), in welcher die Vorzüge von V o l k m a n n's *Schieſs- und Sprengpulver* vor dem gewöhnlichen Schieſspulver besprochen werden, mag hier nur erwähnt sein, daſs dasselbe aus „mechanisch und chemisch bearbeitetem Holz in Körnerform" besteht.

H. S p r e n g e l (3) schlägt eine Reihe von neuen *Explosivkörpern* vor. Zunächst mischt Er verbrennliche Körper mit sauerstoffliefernden so, daſs nur gasförmige Zersetzungsproducte von dem Gemenge geliefert werden, z. B. Nitrobenzol und Salpetersäure, Pikrinsäure und Salpetersäure, Sprengpulver und Ammoniumnitrat, Nitroglycerin und Pikrinsäure, Nitroglycerin und Naphtalin, Nitroglycerin und Anilin. Sodann suchte Er das Kaliumchlorat als oxydirenden Bestandtheil anzuwenden. Er formte aus dem mit Wasser angefeuchteten Pulver dieses Salzes durch Pressen und Trocknen feste Kuchen und tränkte diese mit Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Schwefelkohlenstoff u. s. w. Viele von diesen neuen Sprengstoffen lassen sich unmittelbar vor der Benutzung herstellen aus den vorher getrennt von einander aufbewahrten Bestandtheilen.

(1) Bull. soc. chim. [2] **19**, 334; Monit. scientif. [3] **3**, 334; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1138. — (2) Dingl. pol. J. **209**, 295 u. 463. — (3) Chem. Soc. J. [2] **11**, 796; Am. Chemist 1873, **4**, 174.

Ohne jede Gefahr lassen sich manche von den Einzelbestandtheilen herstellen, aufbewahren, transportiren, erst unmittelbar vor dem Gebrauche werden die explosiven Körper dargestellt. Namentlich die Gemische, in denen Kuchen von Kaliumchlorat mit irgend einer organischen Flüssigkeit zusammenkommen, lassen sich in dieser Weise benutzen.

J. H. Johnson (1) nahm in London (für E. A. Lamarre) ein Patent auf folgende *Signalfeuersätze* : Für weißes Licht 100 Th. Kaliumchlorat, 10 Th. Schwefelantimon, 15 Th. gekochtes Leinsamenöl: für rothes Licht 50 Kaliumchlorat, 50 Strontiumnitrat, 5 Holzkohle und so viel von obigem Oel bis die Masse knetbar ist; für grünes Licht gilt dieselbe Vorschrift, wie für rothes, nur ist das Strontiumnitrat durch Baryumnitrat ersetzt.

Zur Herstellung von *rothen Zündschnüren* taucht R. Böttger (2) locker gearbeitete Baumwollenschnüre in 40 procentige Salpetersäure, nitrirt sie sodann durch 24 stündiges Liegen in einem Gemisch von 2 Vol. Schwefelsäure von 1·84 spec. Gew. und 1 Vol. Salpetersäure von 1·5 spec. Gew., preßt die Säure möglichst aus und legt die Schnüre in eine ziemlich concentrirte wässerige Lösung von Potasche oder Soda, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr zu beobachten ist. Die sodann mit Wasser sorgfältig gewaschenen Schnüre werden darauf mit Alkohol befeuchtet und durch eine alkoholische Fuchsinlösung gefärbt. Man trocknet die Schnüre bei einer 50 bis 60° R. nicht überschreitenden Temperatur.

Nach einer Mittheilung von J. G. Gentele (3) stellt man die Stäbchen für *schwedische Zündhölzer* ausschließlich aus dem Holze der Silberpappel her. Das getrocknete Holz wird zuerst mit Paraffin getränkt, dann in ein Gemisch getunkt, welches 32 Proc. Kaliumchlorat, 12 Kaliumdichromat, 32 Mennige und 24 (natürliches) Schwefelantimon enthält. Auf 1250 Theile

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 206; Dingl. pol. J. **208**, 78. — (2) Pol. Notizbl. 1873, Nr. 1 in Dingl. pol. J. **207**, 261. — (3) Dingl. pol. J. **209**, 369; vgl. Jahresber. f. 1871, 1034.

dieses Gemisches wendet man 67 Th. arabisches Gummi zur Verdickung an. Directe Versuche zeigten Gentele, dafs diese Mischung allen ähnlichen vorzuziehen sei.

Escach (1) wendet für mit Fett getränkte *Zündhölzer* folgendes Gemisch als Zündmasse an : 7 Th. Phosphor, 7 Th. Gummi, 40 Th. Bleinitrat, 5 Th. Glaspulver, 10 Th. Wasser. Die Hölzer sind nicht hygroskopisch und explodiren nicht beim Anreiben.

Mörtel, Thonwaaren, Glas.

Ad. Ott (2) bespricht die Verwendbarkeit der *Hochofenschlacken zu Cementbereitung*. Namentlich die Methode von Bodmer u. Comp. in Hammersmith, London, empfiehlt Er. Nach derselben werden die aus dem Ofen tretenden halbflüssigen Schlacken durch geeignete Walzen in Bänder geformt, die sich sehr leicht pulvern lassen. Mit Kalk gemischt giebt dieses Pulver einen vorzüglichen Cement. Werden zwei Theile dieses Cementes mit 6 Theilen Sand gemischt und mit Wasser angemacht, so liefert die Mischung beim Erstarren sehr brauchbare Ziegelsteine.

L. Erdmenger (3) untersuchte die Verwendbarkeit von *magnesiahaltigen Kalksteinen zur Cementfabrikation*. Er fand, dafs ein bis zu 19·5 Proc. Magnesia enthaltender Zechsteinkalkstein mit Thon in richtigem Verhältnifs gemischt und gebrannt einen Cement lieferte, der in Bezug auf specifisches Gewicht, Erhärtbarkeit, Festigkeit u. s. w. von gutem Portlandcement sich durchaus nicht unterschied. Er fand sogar, dafs magnesiahaltiger Cement schneller abband, als reiner Kalkcement. Diese Erscheinung ist übrigens nach Erdmenger nur mechanischen Gründen zuzuschreiben. Die Magnesia tritt nämlich nach Ihm nicht in die Silicate oder Aluminate des Cements ein, sondern

(1) Dingl. pol. J. **207**, 341. — (2) Aus Chronique de l'Industrie, Jan. 1873, S. 405; Dingl. pol. J. **208**, 57. — (3) Dingl. pol. J. **209**, 286.

ist in freiem Zustande dem Kalkcement beigemischt. Die poröse Magnesia saugt das Wasser beim Anmachen des Cementes auf und dadurch erstarrt das Gemisch schnell. Das günstigste Verhältnifs der Bestandtheile des Cementes ist 1 Gewichtsth. Thon auf 2 Gewichtstheile Kalk.

Friedr. Schott (1) suchte den Grund für die von Scott beobachtete günstige Wirkung von Gyps auf die Erhärtung von Kalkmörtel zu erklären. Das Gemisch von Kalk und Gyps nannte Scott *Selenitmörtel*. Zu solchem Selenitmörtel eignet sich besonders Kalk, welcher sich langsam löscht. Ganz reiner Kalk, der im Wasser sich sofort löscht, behält diese Eigenschaft auch unter einer Gypslösung; langsam löschender Kalk, namentlich solcher, der einen nicht zu zarten Schlamm beim Löschen liefert, hat die Eigenschaft, mit Gyps in Berührung hydraulisch zu erstarren. Schon 1·5 Gewichtsth. Gyps auf 100 Gewichtstheile Kalk reichen hin, diese Erscheinung hervorzubringen, gröfsere Gypsmengen steigern die Erhärtung nicht, aber selbst 75 Proc. des Kalks an Gyps hindern die Erscheinung nicht. Gröfsere Massen des Gemisches erhitzen sich beim Abbinden noch so, dafs sie durch Dampfbildung in ihrem Inneren zerfallen. Leitet man durch kaltes Wasser die frei werdende Wärme ab, so bleiben die Massen ganz. Diese Erscheinungen werden begleitet von einer Aufnahme von Gyps durch den Kalk. Der Kalk entnimmt der Gypslösung einige Tausendstel seines Gewichtes. Die Menge des aufgenommenen Gypses ist abhängig von der Menge des vorhandenen Calciumsulfates, niemals aber wird die Gypslösung vollständig erschöpft, einer Lösung wurden nur 6 Proc. des gelösten Gypses entzogen. Durch Waschen mit Wasser kann dem erhärteten Kalk der Gypsgehalt wieder entzogen werden. Eine chemische Verbindung von Kalk und Calciumsulfat findet also nicht statt, der Gyps wird von dem Kalk nur durch Flächenanziehung aufgenommen. Damit dieser physikalische Procefs verlaufen kann, darf der Kalk mit Wasser nur

(1) Dingl. pol. J. **[illegible]**, 80.

langsam sich löschen. Der hydraulisch erstarrte Selenitmörtel erhärtet erst vollständig durch Kohlensäureaufnahme aus der Luft. Da der Selenitmörtel durch die hydraulische Bindung seiner Theile dichter ist als gewöhnlicher Kalkmörtel (1 cbcm des ersteren wog trocken 1·408 g, während 1 cbcm des letzteren nur 0·569 g wog), so liefert er bei der Kohlensäureaufnahme viel festere Massen, als letzterer. Wegen der hydraulischen schnelleren Erstarrung des Selenitmörtels kann er auch eine gröfsere Menge von Sand binden, als der gewöhnliche Luftmörtel, der erst durch Verdampfung des Wassers zum Erstarren kommt. Statt Gyps kann man auch entsprechende Mengen von Schwefelsäure oder anderen Sulfaten dem Kalk zusetzen.

Die deutsche Töpfer- und Ziegler-Zeitung (1) giebt eine Zusammenstellung der besten Vorschriften für *künstliche Steine*. Es sei aus diesem Aufsatze nur entnommen, dafs eine von F. A. Röfsler in Chemnitz aus 3 Th. Cement und 5 Th. Quarzsand hergestellte drei Monate alte Treppenstufe erst brach bei einer Belastung von 33 kg pro Quadratcentimenter des Querschnittes, während eine Treppenstufe aus Chemnitzer Porphyrtuff nur eine Belastung von 26 kg pro Quadratcentimeter ertrug.

Sogenannte *vulkanische Bausteine* stellt N. Schröder (2) dar aus Steinkohlenschlacke oder Asche, hydraulischem Kalk, Portlandcement oder anderen bindenden Stoffen. Auf 100 Th. Kohlenasche oder Schlacke werden 16 Th. hydraulischen Kalks und 1 Th. Portlandcement benutzt.

P. Tunner (3) berichtet über die Versuche, welche man angestellt hat, um *Hochofenschlacken zu Bauzwecken* zu benutzen. Nachdem man erkannt, dafs die Schlacken ohne Beimischung weder als Bausteine noch als Schottermaterial für Wege benutzt werden können, verwendet man kleine Mengen derselben als Zusatz zu Mörtel; grofse Zukunft aber scheint die Fabrikation

(1) In Dingl. pol. J. **210**, 474. — (2) Deutsch. Industrieztg. 1873, Nr. 1 in Dingl. pol. J. **208**, 77. — (3) Aus österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1873, Nr. 44 in Dingl. pol. J. **210**, 270.

von Schlackenziegeln in der Weise zu haben, dafs man die durch Abschrecken in Wasser granulirte Schlacke mit $^1/_6$ bis $^1/_4$ ihres Gewichtes an Kalk versetzt, dieses Gemisch formt und an der Luft fest werden läfst. Die Osnabrücker Stein- und Trafsfabrik lieferte 1873 6 Millionen solcher Ziegel von Normaldimensionen. Auch in England werden derartige Präparate fabricirt. — Beiläufig erwähnt Tunner auch, dafs die Georgs-Marienhütte in Osnabrück *Schlackenwolle* herstellt durch Einblasen von Dampf in einen frei herabfallenden Schlackenstrahl. Die in fadenförmige Massen vertheilten Schlacken sollen zum Umhüllen von Röhren bei Dampfleitungen u. s. w. als schlechte Wärmeleiter dienen.

Ad. Ott (1) theilt mit, dafs bei den grofsen Feuersbrünsten in Chicago und Boston die *gröfste Widerstandskraft gegen das Feuer an Bausteinen* aus Sandsteinen, Portlandcement und hart gebranntem Thon beobachtet wurde, während (namentlich magnesiahaltige) Kalksteine, Granit, Gneis, Glimmerschiefer und weiche Backsteine sehr leicht durch das Feuer zerstört wurden.

A. Patera (2) veröffentlicht die Analysen von zwei bei directen Schmelzversuchen im Sefström'schen Ofen sich als sehr *feuerfest* zeigenden *Thonen*. Die Thone stammten von den Besitzungen von B. Herther im Moräutscher Thal bei Laibach (Krain). Die Thone wurden geschlämmt und die feinsten Partikelchen nach dem Trocknen untersucht, die Analysen ergaben :

	Loöthon II :	Spinnthon :
In HCl unlöslich	94·00	91·50
Eisenoxydhydrat	1·50	2·91
Thonerdehydrat	2·75	5·25
Calciumcarbonat	Spur	Spur
Wasser	1·75	0·34
	100·00	100·00.

(1) Aus Engineering and Mining J. in Dingl. pol. J. **207**, 310. — (2) Dingl. pol. J. **207**, 219.

C. Bischof (1) untersuchte das *Verhalten feuerfester Thone gegen Glas bei hoher Temperatur.* Er versetzte Thonpulver mit 2, 4, 6 u. s. w. Proc. Glaspulver, formte aus den Gemischen kleine Prismen und setzte sie der Platinschmelzhitze aus. Er beobachtete, nach welchem Zusatz von Glas das Gemisch bei der angegebenen Temperatur begann zu schmelzen; die Kanten der Proben mufsten abgerundet, die Flächen der Proben lebhaft glänzend, ihr Inneres porig-blasig werden. Diese Erscheinungen traten ein bei

Grünstädter Glashafenthon	nach	Zusatz	von	16	Proc.	Glas.
Mühlheimer Thon	„	„	„	14	„	„
Hessischer Thon	„	„	„	2	„	„
Thon von Niederpleis	„	„	„	0	„	„
Bestem belgisch. Hafenthon	„	„	„	18	„	„
Klingenberger Thon (I)	„	„	„	18	„	„
Klingenberger Thon (II)	„	„	„	14	„	„
Löthayner Hafenthon	„	„	„	14 bis 16	Proc.	Glas.
Staurbridge Thon	„	„	„	10	Proc.	Glas.

Aus diesen Beobachtungen folgt, dafs im Allgemeinen die feuerfestesten Thone auch dem Glase am besten widerstehen. Bei pyrometrisch einander nahe stehenden Thonen, z. B. dem von *Grünstadt* und von *Mühlheim* (2), ist die Feuerfestigkeit kein Mafsstab für die relative Widerstandskraft gegen Glas. Der Unterschied zwischen den besten und den guten Glashafenthonen markirt sich in sehr viel kleinerem Abstande, als dieses zwischen den guten und den geringeren der Fall ist.

Zu ähnlichen Resultaten kam Bischof bei Untersuchungen über die *Einwirkung einer Eisenschlacke auf Thon* (3). Die Schlacke, welche zuerst benutzt wurde, stammte von Braubach und besafs nach Meineke die Zusammensetzung: 33·97 Proc. SiO_2, 10·60 Al_2O_3, 3·84 FeO, 9·18 MnO, 38·93 CaO, 2·10 MgO, 0·159 P_2O_5, 0·783 S. Die oben erwähnten Schmelzerscheinungen traten ein bei

(1) Dingl. pol. J. **208**, 51. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1086. — (3) Dingl. pol. J. **208**, 445.

Hessischem Thon	nach	Zusatz	von	1 Proc. Schlacke.
Mühlheimer Thon	„	„	„	5 „ „
Grünstädter Thon	„	„	„	5 bis 6 Proc. Schlacke.
Saarauer Thon (II)	„	„	„	6 Proc. Schlacke.
Belgischem Thon	„	„	„	6 bis 7 Proc. Schlacke.
Garnkirker Thon	„	„	„	8 Proc. Schlacke.
Saarauer Thon (I)	„	„	„	13 „ „
Zettlitzer geschlämmt. Kaolin	„	„	„	14 „ „

Aehnliche Resultate wurden, wenigstens bei einigen Thonen, mit Schlacken vom Bessemer-Werk in Hörde erzielt. Gegen Glas und Schlacken verhalten sich die Thone im Allgemeinen in ihrer Widerstandskraft parallel, von Schlacken werden sie durchgängig leichter angegriffen, als von Glas.

C. Bischof (1) lieferte einen Bericht über die Ausstellung feuerfester Thone und Steine in Wien. — Derselbe (2) schildert pyrometrische Untersuchungen, die Er mit von R. Keller in Stolberg bei Aachen fabricirten *Dinassteinen* anstellte und aus denen hervorgeht, dafs dieses deutsche Fabrikat in der Feuerbeständigkeit den besten englischen Steinen gleichkommt und gegen rasche Temperaturwechsel sogar weniger empfindlich ist, als letztere.

J. Wiborgh (3) liefert eine Beschreibung der Fabrikation von *Dinasziegeln*. Der als Rohmaterial dienende Quarzitsandstein wird auf eisernen Platten getrocknet, gepocht und dann so gesiebt, dafs die Stücke von Sand bis Haselnufsgröfse von Staub getrennt werden. Der Staub dient als Zusatz zu Mörtel, die körnigen Massen aber werden in 45 bis 60 cm hoher Schicht mit 1·5 bis 2 Proc. Kalk in Form von Kalkmilch gemischt durch Umschaufeln und Treten mit den Füfsen. Die darauf aus dem Gemische durch Pressen geformten Ziegel werden getrocknet, schliefslich gebrannt in runden Oefen, welche 30000 Steine von 24 cm Seitenkante zu fassen vermögen. Das Brennen dauert sieben Tage.

(1) Dingl. pol. J. **210**, 105. — (2) Dingl. pol. J. **210**, 153. — (3) Aus Zeitschr. des Vereins deutsch. Ingen. in Dingl. pol. J. **210**, 269.

H. Seger (1) bespricht die *Farbe der Ziegelsteine*. Er betrachtet zunächst die Färbung der Steinmasse. Auf diese wirkt namentlich ein Gehalt des Thones an Eisen und an Kalk (in geringem Grade können auch Mangan und Magnesium die Farbe beeinflussen). Eisenoxyd färbt roth, so lange die Steine porös bleiben; sobald dieselben beginnen zu sintern, so nähert sich die durch das Eisen bedingte Farbe dem Schwarz. Ist Kalk zugegen, so giebt dieser Veranlassung zur Bildung von gelben Silicaten, der Stein fällt hell aus. Diese gelben Silicate bilden sich aber erst bei hoher Temperatur, so daſs ein eisen- und kalkhaltiger Thon bei niederer Temperatur roth, bei höherer Temperatur gelb erscheint. Tritt Verglasung ein, so färben solche Steine sich grün bis schwarz. — Zweitens bespricht Seger den Grund für eine verschiedene Färbung der Oberfläche und des Kernes der Steine. Dieser Grund kann zunächst in einer chemischen Beeinflussung der Steine während des Brennens liegen. Namentlich groſsen Einfluſs hat ein Schwefelgehalt des Brennmaterials. Während des Schmauchens können die auf den Steinen condensirten Wasserdämpfe den Schwefel der Verbrennungsgase aufnehmen, es bildet sich dann oberflächlich in solchen Steinen Gyps, im Kern aber findet sich dieses Salz nicht. Einige Beispiele für diese Ansicht führt Seger an. Ein Stein, dessen Oberfläche roth, dessen innere Masse gelb gefärbt war, enthielt in der rothen Masse 14·43 Proc. Calciumsulfat, während die gelbe Masse im Inneren des Steines nur 1·04 Proc. von diesem Salze enthielt. Ein anderer Stein enthielt in seiner rothen Oberfläche sogar 19·58 Proc. Schwefelsäure. An der Oberfläche wird also durch die Feuergase der Kalk gehindert der Rothfärbung durch das Eisenoxyd entgegen zu wirken. Eine oberflächliche Verfärbung der Steine kann aber auch eintreten durch Festbrennen von Flugasche oder durch Auswitterung löslicher Salze aus dem Thone, die ebenfalls auf der Oberfläche anschmelzen. Dieser

(1) Aus „Notizbl. d. deutsch. Vereins f. Fabrik. v. Ziegeln u. s. w.“ durch Deutsch. Industrieztg. 1878, Nr. 6 in Dingl. pol. J. 227, 378.

letzte Grund bedingt namentlich auf glatten mit Maschinen geformten Steinen Verfärbungen. — Solche Auswitterungen können auch, wenn die Temperatur beim Brennen nicht hoch genug war, an den eingemauerten Steinen vorkommen, wenn sie an feuchten Plätzen verwendet wurden. — Solche krystallinische Auswitterungen von Natriumcarbonat oder Sulfat, Magnesiumsalzen der Schwefelsäure und des Chlors, bei Gegenwart von faulenden organischen Substanzen auch von Salpeter, zersprengen und zerstören dadurch die Steine leicht. Nur an hellen Steinen, nie bei rothen oder dunkel gefärbten, tritt auch zuweilen eine grüne bis schwarze Oberflächenfärbung durch Vegetation von Organismen auf, der man nach Frühling durch Bestreichen mit einer Lösung von Schwefelcalcium entgegen wirken kann, gegen welche aber metallische Gifte, wie Zinkvitriol oder Arsenik, gewifs noch besser wirken würden.

H. Seger (1) empfiehlt auf Grund von Analysen *englischer Glasur auf Thongeschirr* folgenden Satz zur Nachahmung des vorzüglichsten englischen Fabrikates : 28 Th. Quarz, 40 Th. Silberglätte, 18 Th. Pfeifenthon, 9 Th. Braunstein, 5 Th. Kreide. Aus dem Gemisch wird eine Fritte hergestellt, diese gepulvert und dann zur Erzeugung der Glasur verwendet.

H. Behrens (2) spricht über die Entstehung des *Porzellans* Seine Ansicht dahin aus, dafs beim Brennen desselben nur die Quarzkörner der Mischung unverändert blieben, während alle anderen Substanzen bei der hohen Temperatur geschmolzen sind und theilweise Entglasungsproducte lieferten. Das Porcellan besteht also nach Behrens aus einer von Luftblasen durchsetzten Glasmasse, in welcher Quarzstückchen und krystallinische so wie amorphe Entglasungsproducte vertheilt sind. Die durchscheinenden japanischen Porcellansorten haben wesentlich dieselbe qualitative Zusammensetzung wie die europäischen, in ihnen aber herrscht die unzersetzte Glasmasse vor.

(1) Aus „Deutsch. Töpfer- u. Zieglerztg." 1873, Nr. 5 in Dingl. pol. J. **208**, 234. — (2) Pogg. Ann. **150**, 386.

Salvetat (1) beobachtete, dafs *Porcellan* so *durchlässig* ist, dafs man seine Masse durch längere Berührung mit Farbstofflösung färben kann. Porcellan, welches mit seinem nicht glasirten Fufse einige Tage in einer Fuchsinlösung gestanden hatte, zeigte im auffallenden Lichte auch nachher die weifse Farbe der Glasur, erschien aber im durchfallenden Lichte schön roth.

P. Weifskopf (2) schlägt folgende Methode zur Darstellung von *Polirgold* (zum Einbrennen auf Porcellan u. s. w.) vor. Aus einem Ducaten stellt man sich 750 cbcm einer schwach sauren Goldchloridlösung dar, 12 g käufliches Aetznatron löst man in 200 cbcm Wasser, 0·5 g Stärke- oder Milchzucker löst man in 6 cbcm Wasser und giebt zu dieser Lösung 6 cbcm Alkohol (80proc.) und 6 cbcm Aldehyd. Durch Vermischen der drei Lösungen bekommt man das Gold in Form eines schwarzen Pulvers, das beim Waschen mit Wasser zimmtbraun wird. Das Pulver (6 Th.) wird mit Wismuthflufs (1 Th.) vermischt eingebrannt.

Ch. Feil (3) legte der Pariser Academie eine neue (4) Reihe von *Glasflüssen und auf trockenem Wege erhaltener Krystallisationen* vor, deren Eigenschaften mit den natürlichen Edelsteinen zum Theil übereinstimmen. Zugleich übergab Er der Academie eine Reihe von *Flintglas*proben, deren spec. Gew. zwischen 3·062 und 5·500 lagen, sowie Proben von *Crownglas* von dem spec. Gew. 2·047 bis 2·052.

Edm. Becquerel (5) untersuchte einige dieser von Feil hergestellten Präparate auf ihre optischen Eigenschaften.

Henrivaux (6) hält die Angabe von Wieser (7), dafs die Krystalle des *entglasten Glases* weniger Kieselsäure enthielten, als die amorphe Grundmasse, für unwahrscheinlich.

(1) Monit. de la céramique 1873, Nr. 11 in Dingl. pol. J. **209**, 468. — (2) Dingl. pol. J. **210**, 65. — (3) Compt. rend. **76**, 871. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1078. — (5) Compt. rend. **76**, 878. — (6) Bull. soc. chim. [2] **19**, 6; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1060. — (7) Jahresber. f. 1872, 991.

Payard (1) beobachtete, dafs die mehr rosarothe oder bläuliche *Färbung von goldhaltigem Glase* theils bedingt ist durch die Temperatur, auf die man das Glas erhitzte, theils aber abhängig ist von dem Material der Form, in der das Glas erkaltet. Rasche Abkühlung durch Metallplatten scheint den blauen Ton zu begünstigen.

H. E. Benrath (2) empfiehlt, auf Grund einer Analyse eines von Pivont in Charleroi mit vorzüglichem Erfolg benutzten Präparates, folgenden Satz für die Herstellung des Emails zur Erzeugung des undurchsichtigen Grundes der in mattem Weifs ornamentirten Fensterscheiben von sogenanntem *Mousselinglas*: Sand 100 Th., Mennige 110, Krystallbrocken 110, Borax (entwässert) 35, Zinnasche 25. Das Gemisch wird einige Male geschmolzen, abgeschreckt und wieder geschmolzen, schliefslich so fein gepulvert, als möglich.

Im bayerischen Industrie- und Gewerbeblatt (Mai 1873) wird vorgeschlagen, die *Manganlaugen der Chlorfabrikation für die Glasindustrie* in der Weise nutzbar zu machen (3), dafs man die durch Calciumcarbonat neutralisirten Laugen mit Kalk fällt und den erhaltenen Niederschlag nach dem Trocknen an der Luft calcinirt. Er soll als Ersatz von Braunstein dienen.

Agriculturchemie, Dünger, Desinfection.

L. Mussa (4) schildert in einer Reihe von Aufsätzen die augenblickliche Lage und die Bestrebungen der *Agriculturchemie*.

E. v. Wolff (5) berichtet über *Wasserculturen von Hafer*. Je sechs Haferpflanzen entwickelten sich in Gläsern von 1600 cbcm Inhalt vom Keim bis zur Reife. Die in den Gläsern angewandte Lösung enthielt $^1/_4$ Prom. Nährstoffe, drei Mal wäh-

(1) Compt. rend. Soc. d'Encouragement 1873, S. 190 in Dingl. pol. J. **210**, 476. — (2) Dingl. pol. J. **207**, 402. — (3) Dingl. pol. J. **208**, 396. — (4) Monit. scientif. [3] **3**, 115, 201. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1411.

rend der Versuche wurde dieses Verhältnifs erneuert. Unterschieden waren die Lösungen nur in ihrem Phosphorsäuregehalte, der zwischen 0 und 230·4 mg in dem Inhalte eines Glases wechselte. Ohne auf die im Berichte mitgetheilten Zahlen einzugehen, sei hier nur erwähnt, dafs die Pflanze in allen Theilen zu einer geringen Ausbildung gelangt, wenn wegen Mangel an Phosphorsäure in der Nährstofflösung der Gehalt der Trockensubstanz der ganzen Pflanze an Phosphorsäure unter 0·33 Proc. sinkt. (Unter normalen Verhältnissen gewachsener Feldhafer enthält in seiner Trockensubstanz 0·44 Proc. Phosphorsäure.) Die Körnerbildung nimmt mit der Steigerung der Phosphorsäurenahrung zu. Eine reichliche Zuführung von Phosphorsäure sichert auch unter ungünstigen äufseren Umständen eine reichliche und vollkommene Körnerbildung. Der procentische Gehalt an Phosphorsäure in der Reinasche der Körner ist durchschnittlich 40·2 Proc. (Reinasche von Körnern des Feldhafers enthält 41·3 Proc. Phosphorsäure.) In Procenten der Reinasche sinkt die Phosphorsäuremenge bei dem Stroh des Wasserhafers auf 4·4 Proc. im Minimum, während dieselbe in der kieselsäurefrei gedachten Asche des Strohes von Feldhafer im Mittel 9·1 Proc. beträgt. Nach diesen Mittheilungen sind Wasserculturen geeignet, über das Minimum der einzelnen Nährstoffe, welches noch zur vollkommenen Ausbildung einer Pflanze erforderlich ist, Aufklärung zu geben.

P. Fliche und L. Grandeau (1) studirten die Vegetationsbedingungen von *Pinus maritima*. Aus der umfangreichen Arbeit, auf die hier näher einzugehen nicht der Ort ist, folgt, dafs diese Pflanze auf einem Boden, der reich an Calciumcarbonat ist, schlecht gedeiht.

J. Schröder (2) studirte die *Einwirkung der schwefligen Säure auf die Pflanzen*. Er stellte fest, dafs die Pflanzen die schweflige Säure durch ihre Blattorgane aufnehmen, dafs die

(1) Ann. chim. phys. [4] **29**, 383. — (2) Landw. Versuchsstationen **15**, Heft 5 in Dingl. pol. J. **207**, 87.

schweflige Säure zum gröfseren Theil in den Blattorganen fixirt wird, nur zum kleineren Theil in die Achsen der Pflanze eintritt. Die Aufnahme von schwefliger Säure war noch nachzuweisen, als Zweige in Luft gebracht wurden, die nur $^1/_{5000}$ ihres Volums an schwefliger Säure enthielt. Die Pflanzen verlieren durch Aufnahme von schwefliger Säure die Fähigkeit Wasser durch die Blätter zu verdampfen, die Wassercirculation in der Pflanze wird gestört. Im Tageslicht und bei höherer Temperatur ist die Schädigung bedeutender, als in der Nacht und bei niederer Temperatur. Nadelhölzer nehmen mit derselben Blattfläche weniger schweflige Säure auf, als Laubhölzer. Dennoch scheinen die Nadelhölzer stärker durch dieses Gas geschädigt zu werden, weil dieselben längere Zeit dieselben Nadeln tragen, während die Laubhölzer die geschädigten Blätter im Herbst abwerfen und daher die Belaubung eines Jahres nur indirect von der im vorhergegangenen Jahre stattgehabten Schädigung beeinflufst wird.

A. Mayer und L. Koch (1) kamen durch Versuche über die *Aufnahme von Ammoniak durch oberirdische Pflanzentheile* zu dem Schlusse: Die verschiedenen benutzten Pflanzen (Kohlpflänzchen, Erbsen, Weizen) besitzen die Befähigung mit ihren oberirdischen Theilen sowohl gasförmiges, als gelöstes Ammoniumcarbonat aufzunehmen und für ihre Stoffbildung zu verwenden. Ein normales Gedeihen der Pflanzen bei Abschlufs der Stickstoffernährung durch die Wurzel scheint unmöglich zu sein. Eine besondere Befähigung der Leguminosen für superterrane Ammoniakassimilation geht aus den Versuchen nicht hervor.

P. P. Dehérain (2) hat beobachtet, dafs die *schwarzen Zersetzungsproducte von Kohlehydraten im Stande sind Stickstoff aus der Luft aufzunehmen.* Gemische von Glycose und Ammoniak, Gemische von Glycose und Aetznatron, feuchte mit Kalk vermischte Sägespäne, alte Baumerde u. s. w. wurden benutzt. 10 g Glycose mit 40 g Aetznatron gemischt absorbirten aus der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1406. — (2) Compt. rend. **76**, 1390; vgl. Jahresber. f. 1871, 1062; Bull. soc. chim. [2] **19**, 538.

Luft 0·015 g Stickstoff, aus einem reinen Stickstoffstrom 0·065 bis 0·072 g Stickstoff. Bei diesen Versuchen wird der Sauerstoff der Luft in Kohlensäure verwandelt, der Stickstoff aber ist so gebunden, dafs die Substanzen nachher beim Glühen mit Natronkalk Ammoniak liefern. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt diese Stickstoffabsorption ein und es ist nach Dehérain anzunehmen, dafs diese Vorgänge für die *Ernährung der Pflanzen* nicht unwichtig sind.

H. Reinsch (1) bringt für Seine schon wiederholt ausgesprochene Ansicht, die *Pflanzen nähmen durch die Blätter aus der Luft Aschenbestandtheile auf*, neue Beweise. Vegetationsversuche mit Kürbispflanzen, bei denen die benutzte Erde vorher und nachher untersucht wurde, Aufnahme von Aschenbestandtheilen durch Wasser, welches wiederholt in feiner Vertheilung der Luft dargeboten wurde, Nachweisung von Aschensalzen in dem bei der Verbrennung von Weingeist condensirten Wasser führt Er als Stütze Seiner Auffassung an.

Boussingault (2) kam durch Versuche, bei denen Er Ackererde mit und ohne Zusatz von Cellulose in Ballons mit Luft einschlofs und längere Zeit sich selbst überliefs, zu dem Resultate, dafs bei der *Salpeterbildung* in stagnirender Luft der Stickstoffgehalt der letzteren nicht mitwirkt. Auch die Oxydation der, wie erwähnt, mit eingeschlossenen Cellulose steigerte die Salpeterbildung nicht. Der Salpeter bildet sich unter den gegebenen Verhältnissen nur aus dem Stickstoff der vorhandenen organischen Körper.

Th. Schlösing (3) stellte Versuche an über die *Bildung und Zersetzung von Nitraten im Boden*. Er suchte zuerst den Einflufs des Sauerstoffgehalts der den Boden umgebenden Atmosphäre auf die Nitratbildung zu ermitteln. 5 Proben desselben Bodens wurden unter sonst gleichen Verhältnissen mit Luft versehen, welche

1·5, 6, 11, 16 und 21 Proc. Sauerstoff

(1) N. Jahrb. Pharm. **39**, 65. — (2) Compt. rend. **76**, 22; Ann. chim. phys. [4] **29**, 186. — (3) Compt. rend. **77**, 203 u. 353.

enthielt. Auf 1 kg Erde bildeten sich in diesen Proben bei einer Temperatur von 21 bis 29° C. in 24 Stunden

10·4, 16·6, 16·1, 15·1, 19 mg Kohlensäure.

Bei niederen Temperaturen (14 bis 18° C.) betrug die Menge der gebildeten Kohlensäure nicht die Hälfte der obigen Zahlen. Vom 5. Juni bis zum 7. November 1872 hatte sich in den Bodenproben an Salpetersäure gebildet :

45·7, 95·7, 132·5, 246·6, 162·6 mg (1).

Dieselben Versuche wurden mit gleichem Resultate wiederholt bei gröfserer Feuchtigkeit des Bodens. Bei dieser zweiten Versuchsreihe aber wurde eine Probe mit reinem Stickgas gespeist. Auch diese Probe erzeugte in 24 Stunden die durchschnittliche Menge von 9·03 mg Kohlensäure, sie verlor aber während der Versuche ihren ganzen Gehalt an Salpeter. Schlösing suchte festzustellen, in welche Zersetzungsproducte der Salpeter hier zerfalle. Erde wurde mit einer bestimmten Menge von Salpeter versetzt in einen Ballon gefüllt, dessen obere Oeffnung mit einem Gasableitungsrohr verbunden war. Die Menge von Stickstoff und Sauerstoff, die man als Luft in der Flasche liefs, war genau ermittelt. Nach einigen Tagen trat lebhafte Gasentwicklung ein. Das Gas wurde aufgefangen und analysirt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde auch der Boden analysirt. Schlösing kam so zu dem Resultate, dafs die Salpetersäure bis zum Stickstoff desoxydirt wird, dafs ihr Sauerstoff zur Kohlensäurebildung benutzt werde, nur eine kleine Menge der Salpetersäure ($^1/_7$ bis $^1/_{15}$ derselben) geht in Ammoniak über unter den angegebenen Verhältnissen.

C. A. Göfsmann (2) spricht in einem längeren Aufsatze seine Ansichten über die *Wirkung der Dünger auf den Ackerboden aus.* Er theilt Analysen von verschiedenen Phosphaten und Kalidüngern mit und weist darauf hin, in welcher Weise dieselben günstig auf den Boden einwirken können.

(1) Nach einer Vermuthung von Schlösing sind hier die Proben des vierten und fünften Gefäfses verwechselt. — (2) Am. Chemist 4, 139 u. 180.

Im „American Chemist“ (1) werden die am 26. Mai 1873 erlassenen *Vorschriften für den Handel mit künstlichem Dünger in dem Staate Massachusetts* mitgetheilt.

Nach einem Berichte von Hervé Mangon (2) trocknet Coignet Leder, Horn, Wollenlumpen und ähnliche Substanzen, die zur Fabrikation von künstlichem Dünger dienen sollen, in der Weise, daſs diese Substanzen zunächst durch Feuerluft in geeigneten Kammern, durch welche die Luft von oben nach unten hindurchtritt, erhitzt werden. Sind die Körper so auf 150 bis 160° C. erwärmt, so läſst man einen Dampfstrom durch dieselben treten, der nach kurzer Einwirkung bei der genannten Temperatur die trockenen Massen brüchig und leicht pulverisirbar macht.

Das „Journal of the Society of arts“ (3) giebt eine Schilderung der *Fabrikation von Dünger* aus den Abfällen der Fabriken von conservirtem Fleisch in Australien. Es wird angedeutet, wie man die Knochen auf ihren Fettgehalt verarbeitet und wie man die entfetteten Knochen gemeinschaftlich mit dem Leim zu Düngerzwecken verwerthet. Allein aus Victoria wurden im Jahre 1870 derartige Präparate im Werthe von über 800000 Franken in den Handel gebracht.

Chevreul (4) fand dieselbe Säure, die Er aus der Oelsäure des Wollschweiſses dargestellt und später in den Federn des Albatros gefunden hat und der Er den Namen „Acide avique“ (Vogelsäure?) gab, im *Guano*. Er macht sodann darauf aufmerksam, daſs es nicht genüge, um den Werth eines Düngers zu bestimmen, zu ermitteln, wie viel Stickstoff, wie viel Phosphorsäure u. s. w. derselbe enthält, daſs es vielmehr darauf ankomme, die näheren Bestandtheile der Dünger kennen zu lernen. In einer Reihe von Aufsätzen schildert Er die Bestandtheile des Guano in ihren Eigenschaften und Beziehungen zu einander.

(1) Am. Chemist (1873) **4**, 108. — (2) Bull. Soc. d'Encouragement 1873 (Sept.), 502 in Dingl. pol. J. **210**, 113. — (3) Monit. scientif. [3] **3**, 164. — (4) Compt. rend. **76**, 1285, 1313, 1376, 1505; **77**, 155, 453, 569, 901 u. 1265.

S. W. Johnson (1) untersuchte vier Sorten von *ausgelaugter Holzasche*, welche in den bewaldeten Gegenden nördlich von New-York erzeugt werden und von dort aus als Düngmaterial in den Handel kommen. Er fand :

	I.	II.	III.	IV.
Kali	1·1	2·8	0·7	1·3
Natron	0·3	0·0	0·0	
Kalk	43·7	34·4	23·4	31·0
Magnesia	5·0	4·0	2·9	6·0
Eisenoxyd, Manganoxyd, Aluminiumoxyd	1·2	2·0	1·5	4·0
Phosphorsäure	1·9	1·7	1·4	1·6
Schwefelsäure	0·0	0·2	0·1	0·2
Kieselsäure	3·8	2·8	2·8	3·9
Kohlensäure	29·3	22·4	17·2	20·2
Kohle	1·1	4·2	5·0	26·8
Sand	8·1	5·4	10·4	
Wasser	4·5	20·5	34·6	5·0
	100·0	100·0	100·0	100·0.

S. W. Johnson (2) fand in einem nach Amerika eingeführten *Kalidünger* (Kainit) folgende Bestandtheile :

Bei 100° C. auszutreibendes Wasser	17·50
Chemisch gebundenes Wasser	13·68
In Säuren Unlösliches	6·79
Schwefelsäure	15·68
Phosphorsäure	0·28
Kalk	3·34
Magnesia	9·05
Kali	16·58
Natron	5·38
Kohlensäure	0·91
Chlor	10·09
Borsäure und Verlust	2·99
	102·27
Davon ab der dem Chlor äquivalente Sauerstoff	2·27
	100·00.

Um die der Vegetation schädliche Wirkung des Chlormagnesiums in diesem Dünger zu umgehen, muſs man ihn mit 15 Proc. frisch

(1) Am. Chemist 1873, 4, 92. — (2) Am. Chemist 4, 132.

gebranntem und gelöschtem Kalk versetzen. Johnson ist übrigens der Ansicht, daſs dieser Dünger, der in Deutschland vorzügliche Dienste leisten möchte, in Amerika nicht benutzt werden könnte, weil er durch den Transport zu theuer würde.

A. Baudrimont (1) ist der Ansicht, daſs die fossilen *Phosphate in der Gegend des Lotflusses* Zersetzungsproducte von Guanolagern durch Wasser sind.

H. Joulie (2) spricht die Ansicht aus, daſs der Werth der natürlichen *Phosphate* nicht allein von ihrem Gehalte an Phosphorsäure abhängt, sondern auch von der Leichtigkeit, mit der diese Phosphorsäure von den Pflanzen aufgenommen werden kann. Er hält das Phosphat für das beste, welches am leichtesten durch eine Lösung von Ammoniumoxalat oder durch Essigsäure aufgeschlossen werden kann. — Derselbe (3) erklärt, daſs in den *Superphosphaten* neben freier Phosphorsäure ein-, zwei- und dreibasisches Calciumphosphat vorkomme, daſs das Zurückgehen der Löslichkeit dieser Düngemittel in der Bildung des zweibasischen Salzes ihren Grund habe, daſs das Unlöslichwerden der Phosphate den Düngewerth der Präparate durchaus nicht vermindere und daſs es deshalb nöthig sei, die Lösung der Superphosphate zum Zweck ihrer Werthbestimmung nicht mit Wasser, sondern mit einer Lösung von Ammoniumcitrat vorzunehmen.

Ferd. Fischer (4) giebt eine durch zahlreiche Literaturcitate werthvolle Zusammenstellung der Methoden, welche bis jetzt in Vorschlag kamen zur *Verwerthung städtischer Abfallstoffe.* Er schildert zuerst die Erscheinungen, welche eintreten bei der Fäulniſs und Verwesung solcher Stoffe und bespricht sodann die Mittel, welche zur Verhinderung dieser Zersetzung in Anwendung gekommen sind.

Corfield (5) spricht die Ansicht einer im Auftrage der „british association for the advancement of science“ in England

(1) Compt. rend. **76**, 645. — (2) Compt. rend. **76**, 631. — (3) Compt. rend. **76**, 1288. — (4) Dingl. pol. J. **210**, 120. — (5) Chem. News **28**, 188.

thätigen Commission in Bezug auf *Reinigung und Verwerthung städtischer Abfälle* aus. Danach wären alle Methoden verwerflich, welche die Abfälle conserviren wollen. Es ist allein rationell, diese so leicht zersetzbaren Stoffe so rasch als möglich nach ihrer Entstehung zu entfernen. Das Fortschwämmen mit Wasser ist deshalb allen anderen Verfahren vorzuziehen. Die so erhaltenen Schleusenwässer können durch die verschiedenen bisher vorgeschlagenen Niederschlagsmethoden nur unvollständig gereinigt werden. Am sichersten reinigt man diese Wässer und benutzt sie zu Düngezwecken durch Bewässerung von Ackerboden. Durch eine Niederschlagsmethode können die Abwässer für diese Bewässerung vorbereitet werden. Es mufs dafür gesorgt werden, dafs die Wässer durch den Boden dringen, nicht nur über ihn fortfliefsen, der Boden mufs gut drainirt werden, um das gereinigte Wasser fortzuführen. Eine schädliche Wirkung der auf so gedüngtem Boden gewachsenen Pflanzen auf Thiere und Menschen ist nirgends beobachtet; im Gegentheil hat die Sterblichkeit der Kinder bei der Ernährung mit Milch von Kühen, die mit Gras von solchem bewässertem Boden gefüttert wurden, abgenommen. Auch die Gefahr, dafs mehr als bisher die Thiere und Menschen von Eingeweideschmarotzern leiden würden, liegt nach den jetzigen Beobachtungen nicht vor, namentlich wenn die Thiere nicht direct auf die bewässerten Gelände getrieben, sondern mit dem erzeugten Gras im Stall gefüttert werden.

Mc Gowen (1) macht darauf aufmerksam, dafs nicht in allen Städten die *Abfälle* durch Bewässerung von Ackerboden beseitigt werden könnten. In Bradford z. B. wäre es in diesem Falle nothwendig, die Abwässer auf eine bedeutende Höhe zu pumpen. In dieser Stadt hat man die Schleusenwässer früher einfach in einen Bach fliefsen lassen. Als man aber durch das englische Gesetz in Bezug auf die Reinhaltung der Flüsse gezwungen wurde, diese primitive Entfernung der städtischen Ab-

(1) Chem. News **39**, 184.

fälle zu verlassen, ging man zu einem System über, bei dem eine Filtration durch Braunkohle und eine Ablagerung in Auffangkästen mit einander verbunden war. Man erhielt so einen transportabelen, durch die Kohle desinficirten Dünger und reinigte zugleich die Wässer so, daſs sie nach den gesetzlichen Vorschriften in den Fluſs geleitet werden konnten.

A. Leighton (1) giebt eine Beschreibung der Einrichtungen, die man in Bradford zum Reinigen der *Abwässer* anwendet. Er macht aber darauf aufmerksam, daſs der feste Dünger nur in geringen Mengen von den Landwirthen gekauft würde. P. H. Holland, B. Latham, Hope und Mc Gowen sprechen ihre Ansichten aus über die Principien, welche einem allgemein anwendbaren Gesetze über die Beseitigung städtischer Abfälle zu Grunde gelegt werden müſsten.

Sidney W. Rich (2) hält es für durchaus nöthig, daſs den *Schleusenwässern* ein Theil ihrer düngenden Bestandtheile durch eine Niederschlagsmethode entzogen werde, ehe sie zur Bewässerung benutzt werden, der Boden könnte sonst mit Dünger überladen werden. Der durch Erzeugung eines Niederschlages erhaltene feste Dünger kann auch für andere Aecker in Anwendung kommen, welche nicht berieselt werden können. Die Mittel, mit denen in den Abwässern ein Niederschlag erzeugt wird, müssen billig sein. Lösliche Thonerdesalze eignen sich besonders zu diesem Zwecke. Rich macht darauf aufmerksam, daſs die Alaunschiefer sehr gut benutzt werden könnten zur Erzeugung von Aluminiumsulfat für obigen Zweck. Gebrannter Alaunschiefer in einer Grube mit schwefliger Säure und Luft bei Gegenwart von Wasser behandelt, liefert leicht Aluminiumsulfat zu niederem Preise.

J. A. Wanklyn (3) ist der Ansicht, daſs man durch die gewöhnlichen *Desinfectionsmittel*, wie Carbolsäure, schweflige Säure, Chlor eine Reinigung der Luft nicht erzielen kann,

(1) Chem. News **28**, 197. — (2) Chem. News **28**, 222. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 205; Dingl. pol. J. **210**, 465.

weil diese Substanzen in zu verdünntem Zustande in Anwendung kommen. Er glaubt es sei viel zweckmäſsiger, die Luft überhaupt vor Verunreinigung zu schützen, indem man die organischen Abfälle durch Vermischen mit Kochsalz, Chlorcalcium oder Chlormagnesium vor Fäulniſs, wenigstens für eine bestimmte Zeit, schütze.

V. Kletzinsky (1) empfiehlt zur *Desinfection* basisches Eisensulfat (an der Luft gestandene Lösung von Eisenvitriol) und Carbolsäure, letztere namentlich in der Form von Kalksalz.

G. C. C. Stanford (2) lenkt die Aufmerksamkeit auf die *Chloride von Metallen als Desinfectionsmittel.* Eisenchlorid gab die besten, Chlornatrium die schlechtesten Resultate. Namentlich Chlorcalcium (in 25 procentiger Lösung) soll durch Billigkeit und Wirkung sich auszeichnen.

E. Sonstadt (3) macht im Anschluſs an Seine früheren Untersuchungen über das Vorkommen von *Calciumjodat* im Seewasser (4) Mittheilungen über die *antiseptischen Eigenschaften* dieses Salzes. Er beobachtete die fäulniſswidrige Wirkung so gut an der trockenen Verbindung, als an einer Lösung von 1 g des Salzes in 1 l Wasser. Frischer Urin, mit festem Calciumjodat versetzt, blieb 9 Monate ohne Zersetzung; ebenso verhielt sich ein Eiweiſs, welches nach Zusatz von 0·05 g 6 Monate frisch blieb in einem Gefäſse, das bald offen, bald verkorkt war. Frisch gefangene Fische hielten sich tagelang, als sie in eine wässerige Lösung des Salzes eingetaucht oder mit dem trockenen Salze bestreut waren. Ja auch schon in Zersetzung begriffene Substanzen kann man mit Calciumjodat desinficiren. Gesalzene alte Butter bekam nach Auswaschen mit Wasser und Kneten mit Calciumjodat vollständig den Geschmack von frischer Butter; gesalzene Häringe, an den Knochen in beginnender Verderbniſs begriffenes Fleisch lassen sich durch Bestreuen mit Calciumjodat vollständig wieder herstellen. Calciumjodat in

(1) Aus N. Wiener Tagblatt in Am. Chemist (1873) **4**, 131. — (2) Arch. Pharm. [3] **3**, 24; Dingl. pol. J. **209**, 318. — (3) Chem. News **28**, 297. — (4) Jahresber. f. 1872, 187.

kleinen Mengen genossen ist von günstiger Wirkung auf den menschlichen Körper; der Appetit wird dadurch gesteigert, die Leistungsfähigkeit des Körpers erhöht. Nach dem Genufs von 1 g Calciumjodat empfand Sonstadt am folgenden Tage ein leichtes Kopfweh, eine gröfsere Störung der Gesundheit trat nie ein. Jodate von Kalium, Natrium und Magnesium können als antiseptische Mittel das Calciumsalz nicht ersetzen.

Laujorrois (1) fand, dafs *Anilinfarben desinficirend und conservirend* wirken. Gelatinelösung hält sich lange ohne Fäulnifs, wenn man ihr nur ein Procent Fuchsin zusetzt; Fleisch hielt sich drei Monate lang ohne Fäulnifs, als es in Papier gewickelt aufbewahrt wurde, das mit der mit Fuchsin versetzten Gelatinelösung bestrichen war; Urin und Kaffeeabsud konnten durch Zusatz von $^1/_{40000}$ Anilinviolett conservirt werden.

W. H. Ransom (2) wendet *Wärme zum Desinficiren* von Kleidung, Betten und desgl. in der Weise an, dafs Er diese Gegenstände in eine Kammer bringt, durch welche ein Luftstrom von 111 bis 121° geleitet wird. Eine Temperatur von 121° bringt die Gegenstände nicht in Gefahr, sie besitzen nachher ganz die frühere Festigkeit, vorausgesetzt, dafs sie an der Luft wieder Feuchtigkeit aufnehmen konnten. Höhere Temperaturen sind zu vermeiden. 3 bis 5 Stunden dauerndes Erhitzen scheint auszureichen, um selbst Betten von der Wärme durchdringen zu lassen, bei der alle Infectionskeime zerstört werden.

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle.

J. v. Liebig (3) spricht in einer Antwort auf einen in den Londoner Times vom 16. October 1872 abgedruckten Brief von E. Smith, Seine Ansicht über den Werth des *Fleisch-*

(1) Compt. rend. **76**, 680; Dingl. pol. J. **207**, 515. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 206; Dingl. pol. J. **210**, 467. — (3) Am. Chemist (1873) **3**, 321; Pharm. J. Trans. [3] **3**, 561.

extracts aus. Dieses Präparat ist nicht als Nahrungsmittel zu betrachten, sondern nur als Mittel, um die Thätigkeit der Nerven zu erhöhen, den Körper zur Aufnahme von Nahrung fähiger zu machen.

M. v. Pettenkofer (1) spricht in einem längeren Briefe an J. Bennert Seine Ansichten über *Nahrungsmittel im Allgemeinen und über den Werth des Fleischextracts* aus. Nachdem Er den Begriff von Nahrungsmittel und Genufsmittel definirt hat, macht Er darauf aufmerksam, dafs das Fleischextract das vorzüglichste Genufsmittel sei, ohne aber wesentlichen Nährwerth zu besitzen. Im Jahre 1872 wurde in Fray-Bentos das Fleisch von 150000 Stück Rindvieh auf Extract verarbeitet.

O. Leube (2) stellt ein sogenanntes *Fleischextract* dar, indem Er 1000 g mageres Rindfleisch fein zerhackt mit 1000 g Wasser und 20 g Salzsäure 10 bis 15 Stunden im Papin'schen Topfe kocht, dann zu einer Emulsion verreibt, wieder 15 bis 20 Stunden im Autoclaven erhitzt und schliefslich nach Neutralisation mit Natriumcarbonat bis zur Breiconsistenz verdampft.

E. Reichardt (3) giebt an, dafs Fleischwaaren, namentlich *Wurst, durch Anilinfarben gefärbt* würden. Eine solche Fälschung ist leicht zu erkennen, wenn man die Wurstmasse mit 90procentigem Alkohol auszieht. Nicht gefärbte Wurst liefert einen farblosen Auszug, Anilinfarbe ist in der Lösung zu erkennen. Durch Zusatz von Säuren wird die rothe Flüssigkeit entfärbt. Ebenso auch fast entfärbt durch Zusatz von Natronlauge. Das letztere Verhalten benutzte Reichardt zur quantitativen Bestimmung des Fuchsingehalts in einer Wurst. Er stellte die Natronlauge auf reines Fuchsin und bestimmte dann, wie viel Cubikcentimeter dieser Natronlauge nothwendig war zum Entfärben des alkoholischen Auszugs der Wurst. Er fand so in 1 kg Wurst 0·005 g Fuchsin.

(1) N. Rep. Pharm. **22**, 490; Dingl. pol. J. **209**, 378; Ann. Chem. Pharm. **167**, 271; Monit. scientif. [3] **3**, 705. — (2) Chem. Centr. 1873, 462; Dingl. pol. J. **210**, 319. — (3) N. Rep. Pharm. **22**, 682; Arch. Pharm. [3] **2**, 514; Chem. Centr. 1873, 425.

H. Senfleben (1) liefert eine Abhandlung über die Fabrikation und die Einfuhr *präservirten Fleisches* nach Europa. Das Fleisch wird zu diesem Zwecke erstens direct getrocknet, nachdem das Fett entfernt ist. Diese Methode liefert ein schwer verdauliches, bald allen Nährwerth verlierendes Präparat. Henley hat dieses Verfahren in der Weise modificirt, daſs Er das Fleisch zuerst preſst, den Saft im Vacuum verdampft und als Extract in den Handel bringt (dasselbe enthält 15 Proc. in Alkohol löslichen Extract und 50 Proc. Eiweiſs), das Fleisch aber trocknet. Dasselbe soll so, da es beim Trocknen nicht stark erhitzt wird, das Aroma sehr gut bewahren. Zweitens hat man chemisch wirkende Conservationsmittel in verschiedenster Weise angewandt, sie aber führen alle zu keinem günstigen Resultate. Endlich hat man drittens Fleisch zu conserviren gesucht durch Gefrieren oder durch Abschluſs der atmosphärischen Luft. Die Verpackung in Eis hat keine guten Resultate erzielt, nur vollständig gefrorenes Fleisch würde sich längere Zeit halten, aber in den Ländern, aus denen das Fleisch ausgeführt wird, ist das kaum zu erreichen. Ebenso hat der Abschluſs des Fleisches von der Luft durch Einlagern in geschmolzenen Talg zu keinem guten Resultate geführt. Im Groſsen wird jetzt das Fleisch conservirt durch Einpacken desselben in Blechkisten, die dann 4 Stunden lang in einem Chlorcalciumbade auf 127 bis 132° C. erhitzt und schlieſslich zugelöthet werden. Nach dieser Methode präparirtes Fleisch hat oft zwei Mal die Reise von England nach Australien gemacht, ohne zu verderben. In London ist der Preis für derartig behandeltes Hammelfleisch 6 Pence, für Rindfleisch 7 bis $7^1/_2$ Pence. In Australien sind jetzt 28 Compagnien und 15 Privatfirmen mit der Herstellung solcher Waare beschäftigt. Während 1866 nur für 321 Pfd. Sterl. Fleisch eingeführt wurde nach England, betrug schon 1868 der Werth des eingeführten Fleisches 45746 Pfd. Sterl., 1870 203874 Pfd. Sterl., 1871 600000 Pfd. Sterl. Schon im November 1872 kamen in

(1) Aus Vierteljahrsschr. f. Gesundheitspflege in Dingl. pol. J. 207, 417.

der ersten Woche 700 bis 800 Tonnen von der Waare in England an, man erwartet, dafs Australien wöchentlich 10000 Tonnen Fleisch liefern kann.

Ad. Ott (1) veröffentlichte statistische Notizen über die Fabrikation von *präservirtem Fleisch* in den englischen Colonien in Australien und Neu-Seeland. Aus denselben mag entnommen sein, dafs im Jahre 1872 von den englischen Colonien 17518 Tonnen Fleisch im Werthe von 890700 Pfd. Sterl. in den Handel gebracht wurden und zwar gekocht (nach Appert), gepöckelt, in Fett verpackt, geräuchert und jetzt auch ungekocht. Die Behandlung des ungekochten Fleisches zur Conservirung ist noch Geheimnifs. In den erwähnten Colonien bestehen jetzt 53 Conservirungsanstalten. In den englischen Colonien kommen 30 Stück Vieh auf einen Einwohner.

O. Broxner (2) fand folgende Methode der *Fleischconservirung* gut bewährt : 100 g gedünstetes Ochsenfleisch (entsprechend 250 g rohes Fleisch) werden durch Wiegemesser zerkleinert, sodann mit der Bratbrühe, welche vorher mit 6 g Gelatine und etwas Essig versetzt war, gemischt, das Gemisch wird entsprechend gesalzen. Aus 50 g Mehl und 50 g Rindsschmalz wird Einbrennmehl hergestellt und dieses mit dem obigen Fleischgemisch vermengt. Nach dem Erkalten erstarrt das Gemenge und hält sich unter nicht sehr günstigen Umständen in Gläsern, welche locker mit Papier verbunden werden, mindestens 10 Wochen ohne Veränderung. Namentlich für Armeeverpflegung empfiehlt Broxner diese Conserve.

Boussingault (3) macht auf die *Conservirung von Nahrungsmitteln durch starke Abkühlung* aufmerksam. Fleischbrühe und Zuckerrohrsaft in geschlossenen Flaschen einige Stunden einer Kältemischung von — 20° ausgesetzt, blieben nachher über sieben Jahre unverändert. Er erinnert daran, dafs ähnliche Beobachtungen mehrfach in den Polargegenden gemacht seien,

(1) Dingl. pol. J. **210**, 231. — (2) Dingl. pol. J. **210**, 150; N. Rep. Pharm. **22**, 707. — (3) Compt. rend. **76**, 189; Dingl. pol. J. **207**, 341.

wo eingefrorene Thiere sich Jahrhunderte hindurch unzersetzt hielten. Larrey (1) bestätigt diese Angaben von Boussingault. St. Cricq Casaux (2) weist darauf hin, daſs bei den Versuchen von Boussingault die organischen Substanzen nur kurze Zeit der hohen Kälte ausgesetzt waren, während sie in den arctischen Regionen dauernd bei der niederen Temperatur blieben. Er glaubt, daſs Boussingault's Beobachtungen technisch verwerthbar seien.

F. Hulwa (3) beschreibt eine in Eutritsch bei Leipzig betriebene Fabrik von *Fleischmehl*. Thierstücke werden gedämpft, gedarrt und sodann gepulvert. Die beim Dämpfen ablaufende Flüssigkeit („Bonesize") wird gern von Webereien gekauft. Die Düngerpräparate gehen als Knochenmehl (3·5 Proc. Stickstoff und 21 Proc. Phosphorsäure) und Fleischmehl (7 Proc. Stickstoff und 8 bis 10 Proc. Phosphorsäure) in den Handel.

Dunkelberg (4) berichtet über Fütterungsversuche mit *Fleischmehl*. Er macht auf die groſsen Verluste aufmerksam, welche man erleidet durch Beseitigung der Rückstände des Fleisches, das auf Fleischextract verarbeitet wurde. Aus diesen Rückständen könnte ein eiweiſsreiches Fleischmehl hergestellt werden. Dieses Präparat kann aber nur zur rationellen Fütterung der Thiere dienen, wenn ihm die richtige Menge von Nährsalzen, namentlich Verbindungen von Kali und von Phosphorsäure zugesetzt wird. G. Fouquet (5) erwähnt im Anschluſs an die obige Mittheilung die Resultate von ähnlichen Versuchen, welche Lehmann anstellte.

E. Dollfus (6) liefert eine eingehende Schilderung der Fabrikation von *Albumin aus Eiern*.

F. C. Calvert (7) studirte den Einfluſs verschiedener Gase und Flüssigkeiten auf die *Conservation der Eier*. Ein

(1) Compt. rend. **76**, 189. — (2) Compt. rend. **76**, 384. — (3) Industrieblätter 1873, 320 in Dingl. pol. J. **210**, 391. — (4) Aus „Allgemeine Zeitung" in Monit. scientif. (1873) **2**, 713. — (5) Ebendaselbst **2**, 716. — (6) Aus Journ. f. applied science in Am. Chemist (1873) **2**, 346; vgl. Jahresber. f. 1872, 1012. — (7) Compt. rend. **77**, 1024 u. 1026.

unversehrtes frisches Ei hält sich in trockenem Sauerstoffgas beliebig lange. In feuchtem Sauerstoff aber bedeckt sich ein Ei nach 3 Wochen oder 1 Monat mit Fäden von Penicillium glaucum oder Mycelium. Es entwickelt dann geringe Mengen von Kohlensäure und Stickstoff, jedoch das Innere des Eies ist gut erhalten. Versieht man ein Ei aber mit einem feinen Nadelstich, der durch die Schale dringt, so bedeckt sich das Ei in trockenem und feuchtem Sauerstoff bald mit Schimmelpilzen, auch in das Innere des Eies dringen diese Vegetationen. Der Inhalt des Eies kommt in Fäulnifs, dem Sauerstoff, in dem das Ei sich befindet, mischt sich aber nur Kohlensäure und Stickstoff bei. In einer Atmosphäre von feuchtem Stickstoff halten sich unversehrte Eier drei Monate lang ohne Zersetzung ihres Inhaltes, ihre Oberfläche ist von Penicillium bedeckt. Angebohrte Eier zersetzen sich in einer Stickstoffatmosphäre sehr wenig. Im Inneren solcher Eier findet man Vibrionen. In Wasserstoffgas bedecken sich Eier mit Schimmelpilzen, bleiben aber selbst gut. In Kohlensäure und in Leuchtgas endlich werden die Eier vollständig conservirt ohne Schimmel und ohne Fäulnifs des Inhalts. — In einer Lösung von 1 Th. Chlor in 500 Th. Wasser hielten sich Eier bei Luftabschlufs acht Monate lang, bei Luftzutritt trat nach 7 Tagen Schimmelbildung ein. In einer Lösung von Chlorkalk von gleicher Concentration wie obiges Chlorwasser zeigten die Eier nach 10 Tagen Schimmelbildung, nach zwei Monaten wurde dieser Schimmel auch im Inneren des Eies gefunden. In Kalkwasser von gleicher Concentration aufbewahrt besafsen die Eier schon nach einem Monate Fäden von Penicillium im Innern. Ebenso verhielten sich Eier in einer Lösung von Calciumsulfit. In einer gleich concentrirten Lösung von Carbolsäure hielten sich die Eier zwei Monate lang, dann begannen sie sich mit Penicillium zu bedecken, ihr Inhalt aber war noch ganz unzersetzt.

A. Sanson (1) sucht das Verhältnifs zwischen dem *Pro-*

(1) Compt. rend. 76, 1490.

teïngehalt der Nahrung mit der Leistungsfähigkeit der Thiere bei der Arbeit in Zahlen auszudrücken. Er kommt zu dem Resultate, dafs Pferde für je 1 kg Proteïnsubstanz in richtig gemischter Nahrung die Arbeit von 1600000 Kilogrammeter leisten können. Das obige Verhältnifs drückt Er aus durch die Gleichungen $P = \frac{T}{C}$ und $T = C \times P$, worin P den Proteïngehalt der Nahrung, T die Arbeit, C der Arbeitscoëfficient für die Einheit der Nahrung bedeutet. Da der Hafer im kg 120 g Eiweifs enthält, ist für dieses Futter $\frac{P}{120} = \frac{T}{C}$ und wenn n die Anzahl Kilogramm Hafer bezeichnet, welche das Thier täglich bekommt, so ist $n \times 120 \times 1600 = T =$ der Arbeit, die das Thier leisten kann.

J. Campbell Brown (1) lieferte einige Aufsätze über die Zusammensetzung, die Prüfung von *Butter*. In einer Tabelle stellt Er Seine Beobachtungen über den Schmelzpunkt und die optischen Eigenschaften von reiner Butter, reinen thierischen Fetten und Gemischen von beiden zusammen. Auf Seine Angaben näher einzugehen ist hier um so weniger nöthig, als über die Richtigkeit Seiner Mittheilungen ein längerer Streit sich entwickelte, an dem J. A. Wanklyn, W. F. Catcheside, J. Carter Bell, M. Murphey, C. A. Cameron, G. Alston, J. Horsley, A. H. Allen sich betheiligten.

H. Martini (2) hielt einen Vortrag über die Vortheile, die das *Salzen der Butter* bewirkt. Bei dem Kneten der Butter nach dem Salzen tritt so viel wässerige Flüssigkeit aus derselben aus, dafs der Fettgehalt in gesalzener Butter mindestens eben so grofs bleibt, als in ungesalzener. In der wässerigen austretenden Flüssigkeit ist Caseïn und Milchzucker neben Salz enthalten, durch ihre Beseitigung wird die Butter weniger leicht zersetzbar. Der Zusatz von Salz erleichtert das Auskneten des

(1) Chem. News **30**, 1, 18, 31, 39, 42, 57, 69. — (2) Aus Würzb. Gemein. Wochenschr. in Dingl. pol. J. **210**, 478.

67*

Wassers aus der Butter und stört fast nie bei der Verwendung derselben.

H. Treutlen (1) *reinigt Talg* und stellt aus demselben eine lange haltbare Masse her, indem Er das frische Fett in siedendem Wasser schmilzt, das Gemisch durch ein Leintuch seihet, es weiter zum Sieden erhitzt während fleifsig abgeschäumt wird, schliefslich erstarren läfst und das Fett durch Pressen von Wasser möglichst befreit. Wird das Fett nun geschmolzen in Töpfe gefüllt, die man mit Blase zubindet, so soll es sich lange halten ohne ranzig zu werden.

J. C. A. Bock (2) liefert selbst eine Beschreibung Seiner Methode der *Fettzersetzung*, welche früher schon Carpenter (3) schilderte. Nach Bock's Mittheilung erhält man nach Seinem Verfahren 95 Proc. Fettsäuren und 6·66 Proc. Glycerin (23° B.) vom Gewichte des Talgs. Durch Oxydation und Waschung gehen von den 95 Proc. Fettsäure etwa 2 Proc. verloren.

In Anschlufs an frühere Untersuchungen von Fr. Knapp (4) suchte Alb. Fricke (5) festzustellen, ob die unter Benutzung des Emulsionszustandes der Fette in der Kälte hergestellten *Seifen* frei von Neutralfetten seien. Eine so dargestellte Oelnatronseife enthielt 63·02 Proc. Fettsäure, 7·15 gebundenes Natron, 3·31 freies Natron und 26·50 Wasser. In trockenem Zustande enthielt die Seife demnach an 100 Th. Fettsäure 11·36 Th. Natron gebunden, sie zeigte also ganz die Zusammensetzung von guter Marseiller Seife. Jedenfalls ist es nothwendig, der durch kalte Verseifung erzeugten Seife durch geeignete Behandlung, vielleicht Schmelzen über kochender Salzlösung, das freie Alkali zu entziehen. — Derselbe studirte sodann das *Verhalten der Seife gegen Wasser*, namentlich um die Richtigkeit der allgemeinen Annahme zu prüfen, dafs neutrale Seife durch viel Wasser in ein saures Salz der Fettsäure und freies Alkali zerlegt würde.

(1) Dingl. pol. J. **207**, 516. — (2) Dingl. pol. J. **208**, 230. — (3) Jahresber. f. 1872, 1013. — (4) Jahresber. f. 1865, 844; f. 1869, 1141. — (5) Dingl. pol. J. **209**, 46; Monit. scientif. [3] **3**, 1025; Chem. Centr. 1873, 575.

Es gelang in folgender Weise den aus der Seife sich bei der Behandlung mit Wasser abscheidenden unlöslichen Körper zu isoliren. In einen weiten Glascylinder wurde ein Kolben mit abgsprengtem Boden, in dessen Hals ein langes Glasrohr eingefügt war, so aufgestellt, dafs die weite Oeffnung des Kolbens nahe am oberen Rand, das offene Ende des Glasrohrs aber nahe am Boden des weiten Cylinders sich befand. In die weite Oeffnung des Kolbens wurde sodann ein mit Stramin überzogener Ring eingeschoben, auf die Siebfläche Seife in dünnen Schnitten ausgebreitet und nun der ganze Apparat mit Wasser gefüllt. Dasselbe wirkte lösend auf die Seife, die entstandene Lösung sank auf den Boden des Cylinders, neue Mengen von Wasser traten zur Seife und diese wurde so allmählich ausgelaugt, indem der unlösliche Theil derselben auf dem Siebe zurückblieb. Um 20 bis 25 g guter trockener Talgkernseife zu erschöpfen waren sieben Füllungen des Cylinders, etwa 14 l Wasser nöthig. Die erhaltene Lösung wurde zur Trockne verdampft, der unlösliche Theil geprefst und getrocknet. Der Rückstand der wässerigen Lösung hatte ganz die Eigenschaften einer Seife, löste sich in Wasser und in warmem Alkohol vollständig. Der in Wasser nicht lösliche Theil besafs in trockenem Zustande Atlasglanz. Derselbe löste sich leicht in einer Lösung des löslichen Theiles der Seife auf. Die Analyse von der ursprünglichen Seife und den beiden Bestandtheilen, in welche dieselbe durch das Wasser zerlegt war, führte zu folgenden Zahlen. Wasserfrei gedacht enthielt

	die ursprüngliche Seife :	der unlösliche Theil :	der lösliche Theil :
Fette Säuren	89·55	91·36	86·51
Natron	10·45	8·64	13·49.

Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, dafs die Seife durch viel Wasser nicht so zerlegt wird, wie man gewöhnlich annimmt, ein saures Salz und freie Alkalien entstehen nicht bei der Reaction. Die aus dem unlöslichen Theil der Seife abgeschiedene fette Säure besafs den Schmelzpunkt 53° C., die Fettsäure aus dem löslichen Theil dagegen wurde schon bei 29° C. flüssig. Elementaranalysen dieser Fettsäuren führten zu Zahlen, die es

höchst wahrscheinlich machen, dafs durch Wasser aus den Talgseifen die Natriumsalze der flüssigen Fettsäuren gelöst werden, während die Natriumsalze der festen Fettsäuren ungelöst bleiben.

H. Vohl (1) spricht über die *Seifen*, welche zum Entschälen der Rohseide, zur Entfernung der das Fibroin umhüllenden Stoffe benutzbar ist. Diese Seife, gewöhnlich sogenannte Marseillerseife, die aus Olivenöl oder aus dem Olein der Stearinkerzenfabriken hergestellt ist, soll durchaus neutral, frei von ätzenden und kohlensauren Alkalien sein. Vohl beschreibt die Methoden, die zur Prüfung der Seife auf ihre Neutralität vorgeschlagen sind und hält namentlich den Weg für sicher, dafs man in der Seife einerseits den Gehalt an Kohlensäure bestimmt, andererseits aber aus der Lösung einer abgewogenen Menge Seife in Wasser die Seife durch Zusatz von reinem Kochsalz ausscheidet, darauf die Lösung mit Kohlensäure sättigt, auf ein kleines Volum eindampft und nun wieder den Kohlensäuregehalt der Lösung ermittelt. So bekommt man die Daten, um den Gehalt der Seife an freiem und an kohlensaurem Alkali zu bestimmen. Neutrale Marseillerseife enthält durchschnittlich in trockenem Zustande 88·469 Proc. Fettsäuren und 11·531 Proc. Natron. Vohl giebt aufserdem die Resultate von Analysen einer Reihe von neutralen Seifen an.

F. Ashart (2) will zum Entfetten der Wolle brauchbare *Ammoniakseife* dadurch gewinnen, dafs Er gefaulten Urin mit einer Säure oder einem Metallsalz sättigt, dann Kali- oder Natronseife hinzufügt bis keine Ausscheidung mehr stattfindet und die als Schicht auf der Lösung schwimmende Ammoniakseife abhebt.

F. Henze (3) sucht den Fettsäuregehalt von *Seifenwässern* in der Weise zu gewinnen, dafs Er dieselben mit Kalkwasser gemischt durch einen Apparat leitet, in welchem der entstehende Niederschlag sich ansammelt. Die gesammelte Kalkseife wird

(1) Dingl. pol. J. 210, 370. — (2) Aus „le technologiste" Juli 1873 S. 306 in Dingl. pol. J. 210, 157. — (3) Dingl. pol. J. 207, 463.

durch Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt, die nun frei gewordenen Fettsäuren durch Schwefelkohlenstoff gelöst und durch Verdampfen dieses Lösungsmittels isolirt. Auch für diese Extraction mit Schwefelkohlenstoff construirte Henze einen geeigneten Apparat.

E. Asselin (1) untersuchte die *Löslichkeit von Seifen und von Gyps im Glycerin.* 100 Th. reines Glycerin von 1·114 spec. Gew. lösen 0·71 Th. ölsaures Eisen, 0·94 Th. ölsaure Magnesia und 1·18 Th. ölsauren Kalk. Die basischen Seifen, wie sie häufig auf den Wollengeweben beim Waschen sich ablagern, lösen sich schwieriger in Glycerin auf, lassen sich aber, namentlich in frischem Zustande, leicht in Glycerin emulgiren. 100 Th. Glycerin lösen 0·957 Th. Gyps auf. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Lösungskraft des Glycerins zu. Asselin macht schliesslich darauf aufmerksam, wie man diese Eigenschaften des Glycerins in der Wollenindustrie benutzen könne, namentlich um die Wolle für zarte, helle, gleichmäßige Färbung vorzubereiten und sie vor der unangenehmen Wirkung kalkreichen Waschwassers zu schützen.

Schweikert (2) giebt folgende Tabelle zur Ermittelung des *Wassergehaltes im Glycerin* mit Hülfe des specifischen Gewichts :

Spec. Gew.	Wasser Proc.	Spec. Gew.	Wasser Proc.	Spec. Gew.	Wasser Proc.	Spec. Gew.	Wasser Proc.
1·267	0	1·224	13	1·185	26	1·150	38
1·264	1	1·221	14	1·182	27	1·147	39
1·260	2	1·218	15	1·179	28	1·145	40
1·257	3	1·215	16	1·176	29	1·142	41
1·254	4	1·212	17	1·173	30	1·139	42
1·250	5	1·209	18	1·170	31	1·136	43
1·247	6	1·206	19	1·167	32	1·134	44
1·244	7	1·203	20	1·164	33	1·131	45
1·240	8	1·200	21	1·161	34	1·128	46
1·237	9	1·197	22	1·159	35	1·126	47
1.234	10	1·194	23	1·156	36	1·123	48
1·231	11	1·191	24	1·153	37	1·120	49
1·228	12	1·188	25			1·118	50

(1) Compt. rend. 76, 884. — (2) Dingl. pol. J. 210, 318.

Der im Jahresbericht für 1872 (S. 1016) erwähnte Aufsatz von A. Reimer über die wissenschaftlichen Grundlagen der *Gerberei* ist auch in den unten angeführten (1) Zeitschriften abgedruckt.

Andersen (2) schlägt vor, *Kohle als Enthaarungsmittel* in Gerbereien anstatt des Kalkes anzuwenden. Auf jede Haut sind 6 bis 10 Pfund Kohle in pulverisirtem Zustande mit Wasser zu einem dünnen Teig anzumachen und die Haut etwa 4 bis 5 Tage unter öfterem Ziehen in dem Brei zu lagern. Die Temperatur soll 15 bis 21° C. betragen. Als Erklärung für den Vorgang wird angeführt, daſs der von der Kohle aus der Luft aufgenommene Sauerstoff oxydirend wirken soll auf die Fettsubstanz an der Haarwurzel. Von verschiedenen Seiten wird das neue Verfahren günstig beurtheilt. Es ist billiger, als das Kalkverfahren, erhält die Stärke der Haut in höherem Grade und macht das Beizen zur Entfernung des überschüssigen Kalkes unnöthig. Ein Uebelstand ist es, daſs die nach der neuen Methode enthaarten Häute sich nicht leicht auf der Fleischseite schaben lassen; es wird deshalb vorgeschlagen, die Haut 1 bis 2 Tage in Kalk zu legen und sie dann mit der Kohle zu behandeln.

Agnellet und Meyer (3) ersetzen bei dem *Beizen der Haasenhaare* das Quecksilberoxydnitrat durch Carbolsäure.

Delpech (4) erstattet Bericht über Versuche, welche Hillairet anstellte, um die für die *Vorbereitung der Haare in den Filzfabriken* benutzten Quecksilberbeizen durch nicht giftige Mittel zu ersetzen. Die Quecksilberbeizen, mit denen die Felle behandelt werden ehe man die Haare von ihnen entfernt, bestehen in Lösungen von Quecksilber in Salpetersäure. Hillairet stellte zunächst fest, daſs bei dieser Operation die äuſserste Schicht der Haare zerstört wird, daſs dieselben durch diese Behandlung für Wasser und andere Flüssigkeiten leichter

(1) Gazz. chim. ital. 1873, 41 u. 129; Monit. scientif. [3] **3**, 584, 688, 771 u. 865. — (2) Aus „Gerberzeitung" in Dingl. pol. J. **210**, 397. — (3) Aus Reimann's Färberzeitung 1873, Nr. 11 in Dingl. pol. J. **208**, 160; **209**, 239. — (4) Monit. scientif. [3] **3**, 59; Dingl. pol. J. **209**, 239.

durchdringbar werden und sich, von der starren Hülle befreit, leichter zusammenziehen, sich verfilzen können. Es wurde sodann erkannt, dafs diese Wirkung nicht bedingt sei durch die Anwesenheit von Quecksilber in der Lösung, vielmehr durch die niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs, welche in den Quecksilberlösungen enthalten sind. Salpetersäure für sich übt diese Wirkung nicht aus, wohl aber salpetrige Säure. Es gelang Hillairet einen Weg zu finden, auf dem diese niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs erzeugt werden können ohne Anwendung von Quecksilber. Er tränkt die Felle zuerst mit einer verdünnten Lösung von Melasse, nachher mit Salpetersäure und läfst nun trocknen unter schwacher Erwärmung. Bei diesem Trocknen wirkt die Salpetersäure auf die Melasse ein, giebt Untersalpetersäure oder salpetrige Säure und diese wirken hier grade, wie früher die Quecksilberlösung. Wendet man eine Lösung von 8·5 kg Melasse in 14 kg Wasser und eine solche von 12 kg Salpetersäure (38° B.) in 12 kg Wasser an, so bekommt man eine Beize, bei der die Haare weifs bleiben. Dagegen eine gelbe Färbung der Haare erhält man, wenn man sie zuerst in eine Lösung von 8 kg Melasse in 19 kg Wasser und nachher in eine solche von 16·4 kg Salpetersäure (38° B.) in 14 kg Wasser eintaucht. Nach dem Trocknen müssen die Felle nochmals mit Wasser gewaschen und wieder getrocknet werden.

F. Hense (1) bemühte Sich vergebens, aus dem schwarzen geringwerthigen Leim, der als Nebenproduct bei der Fabrikation von Knochenöl gewonnen wird, farblose *Gelatine* herzustellen. Er kam zu der Ansicht, dafs der Leim bei der Herstellung des Knochenöles zu lange der Einwirkung von überhitzten Dämpfen ausgesetzt würde, dafs Er dadurch nicht nur theilweise zersetzt wäre, sondern dafs dabei auch Haare u. s. w. aus den Rohmaterialien gelöst würden und den Leim verschlech-

(1) Amer. Journ. Pharm.; Scientif. American in Pharm. J. Trans. [3] 4, 148.

terten. Hense schlägt vor, die Rindsfüſse, welche vorzugsweise zu obigem Zwecke angewandt werden, nur eine Stunde, statt wie früher drei Stunden, den überhitzten Dämpfen auszusetzen, dann das beim Stehen sich nach oben absondernde Oel abzuschöpfen, darauf die wässerige Leimlösung mit etwa 4 Proc. des gelösten Leimes an Kohle (3 Th. Holzkohle und 1 Th. Thierkohle) zu mischen, über Nacht diese Kohle mit der Lösung in Berührung zu lassen, schlieſslich bei 21 bis 25° C. zu filtriren und das Filtrat einzudampfen.

C. Voit (1) stellte durch Fütterungsversuche fest, daſs *Leim in der Nahrung* von Thieren nicht in jeder Richtung Eiweiſs zu ersetzen vermag. Im thierischen Körper ist zu unterscheiden zwischen circulirendem Eiweiſs und Organeiweiſs. Das erstere unterliegt rascher Zersetzung, das letztere wird nicht als solches zersetzt, wird aber nur dann in circulirendes Eiweiſs verwandelt, wenn die Nahrung nicht genügend Albumin enthält, um den Verlust an circulirendem Eiweiſs zu decken. Ist ein Ueberschuſs von Albumin in der Nahrung, so wird derselbe als Organeiweiſs im Körper abgelagert. Leim kann nun niemals Organ-Eiweiſs liefern, er kann aber das circulirende Eiweiſs in der Weise ersetzen, daſs Er die Verwandlung von Organeiweiſs in circulirendes verhindert. Bei einem groſsen Hunde konnten 168 Th. Leim in dieser Weise 84 Th. Eiweiſs in der Nahrung ersetzen. — Auſserdem ist Leim im Stande, den Verbrauch von Fett im Körper zu vermindern und zwar wirken 200 Th. Leim in gleicher Weise, wie 74 Th. Fett.

Rieckher (2) reinigt *Honig,* indem Er vier Pfd. desselben in dem doppelten Gewichte Wasser auflöst, die Lösung auf dem Wasserbade nach Zusatz von aus 50 g Alaun dargestelltem reinem Thonerdehydrat mindestens eine Stunde unter öfterem Umrühren erwärmt, dann filtrirt und das Filtrat auf 4·5 Pfd. im Wasserbade eindampft.

(1) Zeitschr. f. Biologie **8**, 297; Pharm. J. Trans. [3] **3**, 807. — (2) N. Jahrb. Pharm. **40**, 12; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **22**, 566.

D. Johnson (1) *reinigt Getreide* von dem schlechten, durch langes Lagern in schlecht ventilirten Magazinen u. s. w. erhaltenen Geruch, indem Er dasselbe sechs bis sieben Mal mit Wasser, alkalisch gemachtem Wasser, wieder reinem Wasser, Bleichkalk enthaltender Lösung, reinem Wasser, verdünnter Salzsäure und wieder reinem Wasser wäscht, durch Centrifugen, nachher in geheizten Kammern trocknet und in diese letzteren, wenn es nöthig erscheint, schweflige Säure einleitet. Im letzteren Falle muſs das Getreide zuletzt durch einen starken Luftstrom gereinigt werden.

A. Kühl (2) bespricht die Ursachen für *Mehlexplosionen in Mühlen* (3) und ihre Verhinderung. Er weist nach, welche Theile des Mühlenmechanismus besondere Gefahr bringen und zeigt, wie dieselben eingerichtet sein sollen, um eine zu starke Erwärmung unmöglich zu machen.

Hafermehl (4) hat nach Dujardin-Beaumetz und Hardy folgende Zusammensetzung: Wasser 8·7 Proc., Fett 7·5, Stärkemehl 64·0, stickstoffhaltige Substanzen 11·7, Asche 1·5, Cellulose 7·6. Durch seinen groſsen Gehalt an Stickstoff (2 Proc.) und den von Boussingault ermittelten Eisengehalt (0·0131 Proc.) zeichnet sich das Hafermehl vortheilhaft vor Weizen, Roggen und Reis aus.

Thom. Bolas (5) fand den *Alkoholgehalt von frischem Brod* im Mittel zu 0·314 Proc. Bei der Gährung des Teigs entsteht immer Alkohol, dessen ganze Menge verdunstet also beim Backen nicht. Brodschnitte, welche eine Woche lang in einem mäſsig warmen Zimmer aufbewahrt wurden, enthielten noch 0·12 bis 0·132 Proc. Alkohol.

H. Vohl (6) erhält in einem längeren Aufsatze Seine in Gemeinschaft mit Eulenberg früher (7) veröffentlichten Angaben über den *Gehalt von Brod an Zinkoxyd und Thonerde,*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1205. — (2) Dingl. pol. J. **227**, 367. — (3) Jahresber. f. 1872, 1020. — (4) Bull. soc. chim. [2] **29**, 318; Dingl. pol. J. **229**, 477. — (5) Chem. News **37**, 271; Dingl. pol. J. **229**, 399. — (6) Dingl. pol. J. **227**, 496. — (7) Jahresber. f. 1870, 1192.

gegenüber der Kritik dieser Untersuchungen von Fasbender (1), aufrecht.

In den „Chemical News" wird darauf aufmerksam gemacht, dafs *Alaun im Brod* (2) nicht immer als Fälschung aufzufassen sei. Schlechtes Mehl wird durch Zusatz von einer kleinen Menge Alaun der Gesundheit zuträglich. Von diesem Salze soll aber nie mehr als 20 Grains in einem vierpfündigen Brode enthalten sein. Um Thonerde im Brode nachzuweisen verfährt man in folgender Weise: 500 Grains Brod werden verkohlt, bis keine flüchtigen organischen Substanzen mehr entweichen. Die Kohle ist sodann mit etwa 30 Tropfen Vitriolöl zu erhitzen, bis Schwefelsäure beginnt zu verdampfen. Nach dem Erkalten fügt man Wasser zu, kocht zehn Minuten, filtrirt und dampft die Lösung ein bis Schwefelsäuredämpfe auftreten. Nun bringt man 10 Grains metallisches Zinn in das Gemisch und setzt tropfenweise Salpetersäure zu, bis das Zinn beginnt oxydirt zu werden. Man erhitzt, bis alles Zinn oxydirt ist, verdünnt mit Wasser, filtrirt und dampft wieder ab bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Man verdünnt nun mit Wasser, setzt zu der ganz klaren Lösung Weinsäure, übersättigt mit Ammoniak und fügt Schwefelammonium zu. Man raucht das Schwefelammonium ab, filtrirt, dampft das Filtrat ein, glüht den Rückstand und zieht aus der Kohle durch Salzsäure und Kaliumchlorat Aluminium aus. Die Lösung prüft man endlich mit Salmiak und Ammoniak auf Thonerde. — Diese Mittheilung wurde hervorgerufen durch Einsprache gegen eine Untersuchung von gefälschtem Brod durch E. V. Gardner.

P. L. Simmonds (3) giebt eine sehr interessante Zusammenstellung der im Handel vorkommenden *Stärkearten*. Er giebt an, aus welchen Pflanzen die verschiedenen Stärkesorten gewonnen werden und theilt zugleich handelsstatistische Notizen mit über die Menge und den Werth der in verschiedenen Ländern

(1) Jahresber. f. 1872, 1020. — (2) Chem. News **28**, 262, 267, 275, 287 u. 303. — (3) Am. Chemist (1873) **4**, 93; Pharm. J. Trans. (1873) **34**, 833 u. 853; Dingl. pol. J. **210**, 217.

fabricirten Stärke. Einen Auszug erlaubt die umfangreiche Abhandlung nicht, es sei nur bemerkt, daſs Simmonds die Stärkefabrikation in Europa, Westindien, Nord- und Südamerika, Orient, Australien, Südseeinseln, Afrika berücksichtigt.

Der „Moniteur scientifique" bringt einen Aufsatz (1), in welchem die Geschichte der Entwicklung der *Stärkezuckerfabrikation* angedeutet wird.

M. G. Gloessner (2) stellt in folgender Weise die *charakteristischen Eigenschaften der Oele* zusammen. Schüttelt man 5 Vol. Oel mit 1 Vol. Aetzkalilauge (1·34 spec. Gew.), so ist das Gemisch

weiſs bei Mandelöl, feinstem Rapsöl, gebleichtem Olivenöl;
gelblich bei Mohnöl, Rapsöl, Olivenöl, Sesamöl;
grünlich bei Leinöl, Hanföl, kupferhaltigem oder gefärbtem Oel;
rosa bei raffinirtem Rapsöl;
braun und fest bei Hanföl;
gelbbraun und flüssig bei Leinöl;
roth bei Wallfischthran.

Gieſst man Oel in einer Probirröhre auf das gleiche Volum an rauchender Salpetersäure, so ist die Grenze der beiden Flüssigkeiten

grün bei Mandelöl;
dunkelgrün mit roth am oberen Ende bei Mohnöl;
hellblaugrün bei Olivenöl;
röthlichbraun bei Leinöl;
grün, oben roth bei Rapsöl.

10 Tropfen Oel und 2 Tropfen concentrirte Schwefelsäure geben

schön grüne Grenzschicht mit braunen Streifen bei Rapsöl;
gelbe Grenzschicht, beim Schütteln olivengrün, bei Mohnöl;
rothe Streifen, allmählich schwarz, bei Wallfischthran.

Gleiche Volume von Schwefelsäure und einer Lösung von Oel in Schwefelkohlenstoff geben eine schön violette, allmählich braun werdende Farbe bei Wallfischthran. Mengt man gleiche Theile von concentrirter Schwefelsäure und Oel und bekommt eine dunkelgrüne Färbung, so sind Rapsöl, Leinöl oder Hanföl vor-

(1) Monit. scientif. [3] 8, 426 aus Journ. of applied science. — (2) Chem. News 37, 212; Am. Chemist (1878) 4, 209.

handen, Wallfischthran giebt unter diesen Verhältnissen eine rothe Färbung. — Bei der Elaïdinreaction geben Olivenöl, Mandelöl, gebleichtes Rapsöl eine weiſse feste geronnene Masse; gewöhnliches Rapsöl giebt eine gelbe Masse; Sesamöl eine rothe, Ricinusöl eine weiſse wachsartige Masse; trocknende Oele geben Elaïdin, welches von öligen Streifen durchsetzt ist; Leinöl, Mohnöl und Nuſsöl geben keine Reaction. — Beim Kochen mit Wasser und Bleiglätte giebt Olivenöl ein festes Pflaster; Rapsöl, Mandelöl und Sesam geben ein schmieriges Pflaster; wie letztere verhalten sich die trocknenden Oele, aber ihre Bleipflaster werden allmählich fest. — Zur Lösung verlangt 1 Th. Olivenöl 1 Th. Alkohol, 1 Th. Mohnöl verlangt 25, 1 Th. Hanföl 30, 1 Th. Leinöl 40, 1 Th. Mandelöl 60 Theile Alkohol. — Das specifische Gewicht von Mohnöl und von Rapsöl ist 0·913, von Mandelöl und vom Oel von Brassica campestris 0·914, von Olivenöl 0·918, von Sesamöl 0·923, von Sonnenblumenöl 0·926, von Ricinusöl 0·950 bis 0·960, von Leinöl 0·930. — Der Schmelzpunkt von Hanföl liegt bei — 27°, der von Ricinusöl bei — 18°, der von Leinöl bei — 16 bis — 20°, der von Rapsöl bei — 6°, der vom Oel der Brassica campestris bei — 4°, der von Sesamöl bei — 5°, der von Sonnenblumenöl bei — 16°, der von Mandelöl bei — 20 bis — 25°, der von Olivenöl bei + 2·5°.

C. Puscher (1) theilt mit, daſs das jetzt in Hamburg und Leipzig in den Handel gebrachte *Schmalzöl* aus Rübsamenöl durch anhaltendes Kochen desselben mit Stärke hergestellt würde. Auf 6 Pfd. Rübsamenöl wendet man 6 Loth Stärke an und kocht, bis die zuerst unangenehm riechende Dämpfe entwickelnde Masse einen angenehmen Geruch angenommen hat. Nach dem Ablagern der Stärkekohle kann so behandeltes Rübsamenöl zu Speisezwecken benutzt werden. Mit dem halben Gewichte frischen Rindstalges gemengt liefert das gekochte Oel die *Schmalzbutter*.

(1) Dingl. pol. J. **210**, 318

Heeren (1) lieferte eine allgemein verständliche Schilderung von der *Zusammensetzung der Zuckerrüben und der Saftgewinnung in Zuckerfabriken.*

C. Scheibler (2) bespricht den Einfluſs des von Ihm näher untersuchten (3) *Rübengummi* auf die Praxis der Rübenzuckerfabriken. Da das Gummi meistens in unlöslicher Form, als Metaarabinsäure im Mark der Rüben enthalten ist, durch alkalische Substanzen aber gelöst wird und auch bei längerer Berührung mit Wasser aufquillt und allmählich in Lösung geht, oder sich in Form von Gallerte in dem Safte verbreitet, ist es zweckmäſsig, bei der Saftgewinnung die Flüssigkeit durch Zusatz von Phosphorsäure schwach sauer zu halten und bei der Saftgewinnung die Wirkung des Wassers auf die Rüben so wenig als möglich andauern zu lassen. In manchen Jahrgängen und in theilweise bei der Aufbewahrung verdorbenen Rüben enthält der Rübensaft allerdings direct Rübengummi gelöst. Da das Rübengummi gewöhnlich nach links dreht, also die Drehung der Polarisationsebene durch den Zucker theilweise aufhebt, erscheinen an Gummi reiche Säfte arm an Zucker, reich an organischem Nichtzucker. Gummireiche Säfte sind weder durch Bleiessig bei der Analyse, noch bei der Saturation leicht zu klären, Gummi hindert die Abscheidung der Niederschläge. Rübengummi hat dieselbe Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ wie der Rohrzucker, er steht wahrscheinlich in nahem Zusammenhange zu dem Zucker der Rüben. Da die Campagne 1872/73 Rüben verarbeitete, die sehr reich an Gummi waren, läſst sich vermuthen, daſs das Gummi in unreifen Rüben enthalten ist, vielleicht des Rohmaterial für Bildung des Zuckers bei der Reife der Rüben ist; eben so möglich ist es aber auch, daſs Gummi unter bestimmten Witterungsverhältnissen aus Zucker sich bildet.

(1) Mittheil. des hannov. Gewerbev. in Dingl. pol. J. 209, 56. — (2) Zeitschr. des Vereins f. Rübenzuckerind. im deutsch. Reiche 1873, 288; Dingl. pol. J. 210, 452. — (3) Dieser Bericht S. 1829.

P. Lagrange (1) wendet Ammoniumphosphat und Baryt zur *Reinigung von Zuckersäften* an. Man fällt durch das Ammoniumsalz den im Saft enthaltenen Kalk, durch Barytzusatz werden die Sulfate zersetzt, organische Säuren niedergeschlagen und der Saft alkalisch erhalten. Diese Substanzen werden in der Rohzuckerfabrik dem saturirten Safte zugesetzt, in der Raffinerie direct der Zuckerlösung. Sie machen in letzterem Falle die Anwendung von Blut und gepulverter Knochenkohle unnöthig. 1000 kg Rohzucker von 88 Proc. Gehalt brauchen 800 g Ammoniumphosphat und 3 kg Aetzbaryt (incl. der 8 Aequivalente Krystallwasser).

Fr. Sebor (2) hat ein Verfahren der *Verkohlung von Knochen* erfunden, bei dem ein vorzügliches Spodium erhalten wird und bei dem es zugleich möglich ist, aus den Destillationsproducten das Ammoniak, das Thieröl und Leuchtgas zu gewinnen. Der nicht näher beschriebene Apparat wird von Zuckertechnikern günstig beurtheilt. — Dunod und Bougleux (3) wenden ein Verfahren der *Vorkohlung von Knochen* an, welches erlaubt, auch die bei der Destillation auftretenden Oele und Ammoniumverbindungen zu gewinnen.

C. Stammer (4) bestimmte durch directe Wägung die Menge der bei der Filtration von Rübensäften von der *Knochenkohle* absorbirten Substanzen. 100 g der gebrauchten Kohle wurden etwa 15 mal mit je 300 cbcm ammoniakhaltigem Wasser gekocht, zuletzt durfte die Flüssigkeit nicht mehr gefärbt werden. Die Lösungen wurden dann zur Trockne verdampft, der Rückstand gewogen und schliefslich sein Aschengehalt ermittelt. So wurde festgestellt, dafs die Kohle von ihrem Gewichte 0·54 Proc. organische und 0·07 Proc. anorganische Körper dem Dünnsafte entnimmt, dagegen 1·15 Proc. ihres Gewichtes an organischen und 0·046 Proc. an unorganischen Substanzen aus dem Dicksaft absorbirt. Auf das Rübengewicht bezogen betragen die sämmt-

(1) Compt. rend. **77**, 1245. — (2) Dingl. pol. J. **208**, 350. — (3) Aus Engineering in Am. Chemist **3**, 265. — (4) Zeitschr. d Vereins f. Rübenzuckerindust. im Zollverein **23**, 914; Dingl. pol. J. **208**, 317.

lichen durch die Kohle absorbirten Körper in Summa 0·17 Proc., d. h. 9 Proc. von dem überhaupt im Rübensafte enthaltenen Nichtzucker und 12·5 Proc. von dem Nichtzucker, der durch Scheidung und Saturation nicht entfernt werden konnte. — K. Vierordt (1) macht darauf aufmerksam, dafs bei den bisherigen *colorimetrischen Methoden zur Werthbestimmung der entfärbenden Kohle* eine Ungenauigkeit dadurch bedingt sei, dafs man immer das Gesammtlicht benutzt habe zur Beurtheilung der Färbung. Er schlägt vor, zu diesem Zwecke nur den Theil des Spectrums zu benutzen, für den die untersuchte Farbe das Maximum der Absorption zeigt. Für Melassen liegt dieser des Spectrums zwischen F und F 10 G, für praktische Versuche wird die Strecke F bis F 20 G genügende Genauigkeit bieten. Wenn auch der absolute Gehalt einer Melasse an Farbstoff nicht zu bestimmen ist, so ist es doch leicht möglich, den relativen Farbstoffgehalt zu ermitteln. Der Gehalt der Lösungen an Farbstoffen ist den Extinctionscoëfficienten proportional, d. h. proportional den negativen Logarithmen der Lichtmenge, welche von dem Lichte einer Spectralregion noch übrig bleibt, wenn dasselbe eine 1 cm dicke Schicht der Absorptionsflüssigkeit durchdrang. Das Maximum der Wirkung der Kohle tritt erst bei 24stündiger Berührung derselben mit der gefärbten Flüssigkeit ein, man bekommt aber auch zur Vergleichung der Kohlen genügende Zahlen, wenn man die Einwirkung kürzere, aber immer gleich lange Zeit andauern läfst. Bezeichnet man den Grammenwerth der zur Entfärbung benutzten Kohle (z. B. 2 g) mit K, das Melassevolum (z. B. 10 cbcm) mit v, den Farbstoffgehalt der Melasse mit c, den der entfärbten Lösung mit F (c und F in obiger Weise bestimmt), so ist, wenn das Licht des Spectrums zwischen F und F 10 G benutzt wird, $F = \frac{v . c^2}{K} \gamma$, in welchem Ausdruck γ einen Coëfficienten bezeichnet, der von der entfärbenden Kraft der Kohle abhängt. Es folgt aus obiger Gleichung, dafs $\gamma = \frac{F . K}{v . c^2}$. Nimmt man immer die gleiche Menge

(1) Pogg. Ann. 149, 565.

von Kohle, das gleiche Melassevolum, einen gleichen Farbstoffgehalt (z. B. einen auf 1/4 verdünnten braunen Zuckersyrup), so ist die relative Werthigkeit der Kohle einfach durch den Extinctionscoëfficienten ausgedrückt, welcher der in der Region F bis F 10 G beobachteten Lichtstärke entspricht. Bei der Kohle, welche Vierordt benutzte, war $\gamma = 0{\cdot}00304$.

Nach einer Mittheilung von C. Preis (1) benutzen Pfleger und Divis zur *Wiederbelebung der Knochenkohle* in Zuckerfabriken eine Lösung von Salmiak. Beim Kochen der gebrauchten Knochenkohle mit verdünnter Salmiaklösung wird der kohlensaure Kalk der Kohle gelöst und das dabei frei werdende Ammoniumcarbonat kann auf die organischen von den Kohlen absorbirten Substanzen wirken. Bei dem benutzten Apparate ist für Condensation etwa entweichenden Ammoniaks gesorgt. Das neue Verfahren der Wiederbelebung des Spodiums hat sich in der Zuckerfabrik Parduwitz bewährt.

Ch. Viollette (2) theilt eine vollständige Analyse einer Durchschnittsprobe von *Rübenrohzucker* (drittes Product) mit. Das Präparat stammte aus zwölf Fabriken in der Nähe von Douai. Er fand :

Rohrzucker		89·000
Invertzucker		0·150
Feuchtigkeit		3·830
Organ. Säuren (ungefähr)	1·500	4·435
Organ. Stoffe, gebundenes Wasser	2·935	
Kaliumsulfat		0·763
Chlorkalium		0·546
Kaliumnitrat		0·180
Kali (an organ. Stoffe gebunden)		0·479
Natron (an organ. Stoffe gebunden)		0·430
Unlöslicher Theil der Asche :		
Thonerde und Eisenoxyd		0·018
Phosphorsäure		0·004
Kalk		0·092
Sand und Thon		0·063
Spuren von Kupfer, Verluste		0·010
		100·00.

(1) Zeitschr. f. Zuckerindustrie 1878, 181; Dingl. pol. J. **210**, 396. — (2) Ann. chim. phys. [4] **29**, 514; Compt. rend. **76**, 642; Dingl. pol. J. **209**, 143.

Eine Zuckerprope aus der Umgegend von Clermont (Auvergne) zeichnete sich aus durch einen ungemein grofsen Gehalt an Chlorkalium. Viollette nimmt an, dafs dieses Salz mit Zucker verbunden in der Form von $C_{12}H_{22}O_{11} . KCl$ vorkomme. Nur 54·10 Proc. Zucker waren frei, daneben aber 36·22 Proc. Zuckerchlorkalium vorhanden. Viollette macht darauf aufmerksam, dafs die Aschenbestimmung von Rohzuckern in der Weise, dafs man dieselben mit Schwefelsäure abraucht, auch dann noch zu hohe Zahlen giebt, wenn man, wie es gewöhnlich geschieht, $^1/_{10}$ vom Gewicht der Sulfate in Abzug bringt. Der obige Zucker enthält in Summa 3·11 Proc. Aschenbestandtheile, nach der Verkohlung mit Schwefelsäure aber wurden 3·41 Proc. gefunden. Die Differenz in den Resultaten der beiden Aschenbestimmungsmethoden ist um so gröfser, je reicher ein Zucker an Alkalicarbonaten ist. — E. Monier (1) ermittelt die *Menge der Mélasse*, die ein Rohzucker bei dem Raffiniren liefert, indem Er den Salzgehalt oder den Aschengehalt des Zuckers mit einem Coëfficienten multiplicirt, der 4 od. 5 ist, je nachdem man den Salzgehalt oder den Aschengehalt ermittelte.

Fr. Sebor (2) veröffentlicht weitere in der Praxis erzielte günstige Resultate Seiner Methode der *Zuckergewinnung aus Melasse* (3).

P. Smith (4) berichtet, dafs A. Pryor und Fr. Coales Methoden gefunden haben, um *Bier aus Runkelrüben* zu brauen. Die Rüben werden gewaschen, gequetscht und dann mit siedendem Wasser ausgezogen. Die Lösung wird mit gleichen Gewichtstheilen Malz versetzt u. s. w.

Die illustrirte „Landwirthschaftliche Zeitung" theilt mit (5), dafs man die zum *Einmaischen von Getreide* empfohlene schweflige Säure vortheilhaft durch eine Lösung von neutralem oder saurem Natriumsulfit ersetzen könne.

(1) Compt. rend. **76**, 506. — (2) Dingl. pol. J. **207**, 410. — (3) Jahresber. f. 1872, 1084. — (4) Aus Wiener landw. Ztg. in Dingl. pol. J. **210**, 478. — (5) Dingl. pol. J. **200**, 399; vgl. Jahresber. f. 1870, 1209.

L. W. Jassoy (1) macht darauf aufmerksam, dafs nach der Vorschrift der Pharmacopoea Germaniae ein stärkefreies *Malzextract* nicht erhalten werden könne. Er wendet zu diesem Zweck folgendes Verfahren an : Grob geschrotenes Malz wird mit der gleichen Menge kalten Wassers drei Stunden macerirt, dann eine Stunde lang auf 65° erwärmt und nun durch ein Sieb die Flüssigkeit vom Rückstande getrennt. Letzterer wird darauf mit der dreifachen Menge heifsen Wassers übergossen, eine Viertelstunde lebhaft gekocht und dann nach der Abkühlung auf 70 bis 75° C. durch dasselbe Sieb colirt. Beide Flüssigkeiten werden mit einander gemischt. Das erste Filtrat enthält noch viel Diastase, das zweite enthält viel aufgequelltes oder gelöstes Stärkemehl; durch die Vermischung von beiden bekommt man eine Flüssigkeit von etwa 50°, in der die vorhandene Stärke leicht in Zucker verwandelt wird. Verdampft man die Lösungen unter gelindem Kochen auf $^1/_3$ des Volums, so scheiden sich Eiweifskörper als Schaum ab, nach dessen Beseitigung die klare Flüssigkeit zu Extractconsistenz eingedampft wird.

S. W. Johnson (2) bespricht den Werth der *Malztreber*, wie sie von Brauern geliefert werden. Als Düngemittel stehen dieselben Stalldünger nach, namentlich wegen ihres Mangels an Alkalisalzen. Als Futter stehen sie auf gleicher Linie mit Wiesengras vor der Blüthe und mit grünen Maisstengeln, sie übertreffen diese Arten von Grünfutter sogar durch ihren Proteïngehalt, enthalten aber wieder nicht so viel Alkaliverbindungen, als das Grünfutter.

Zur Klärung des Bieres versetzt E. Brescius (3) 1000 l desselben mit einer Lösung von 140 g Tannin in 750 cbcm Wasser und fügt nach drei bis vier Tagen 1 l Fischleimlösung (1 Kg Fischleim in 100 l Wasser gelöst) oder 2 l einer entsprechend concentrirten Gelatinelösung zu. Die Klärung des Bieres ist in etwa acht Tagen vollendet.

(1) N. Jahrb. Pharm. **39**, 150. — (2) Am. Chemist (1873) **4**, 179. — (3) Monit. scientif. [3] **3**, 608.

V. Griefsmayer (1) soll ein geeignetes Verfahren zur Bereitung eines *Hopfenextractes* gefunden haben, welches zur Bierbereitung statt des Hopfens in Anwendung kommt.

Pasteur (2) beschreibt jetzt selbst Seine schon früher erwähnte (3) *Braumethode.* Seine Motivirung des Verfahrens und die Beschreibung der Apparate und Manipulationen stimmt vollständig mit der früheren Schilderung überein, bis auf die Herstellung von reiner Bierhefe. Diese erzeugt Pasteur nach Seiner Beschreibung dadurch, dafs Er Hefe bei vollem Zutritt von reiner Luft vegetiren läfst. Bei Zutritt von Sauerstoff sollen die fremden Sporen zu Grunde gehen, nur die Bierhefe soll sich entwickeln. So erhaltene reine Hefezellen läfst Er sodann sich entwickeln in gekochter und wieder erkalteter Bierwürze und bekommt dadurch reine Hefe, mit der Er eine kräftige Gährung einleiten kann. Pasteur benutzt die Gelegenheit, um den Unterschied Seiner Auffassung von der von Fremy, Trecul u. A. auszusprechen, nach deren Ansicht über die Möglichkeit des Ueberganges von Mycoderma in Penicillium und umgekehrt die Mühe, eine reine Bierhefe sich herzustellen, vergeblich wäre. An diese Bemerkung von Pasteur schliefst sich ein heftiger Streit, in welchem A. Trecul (4) Seine früher (5) öfter ausgesprochenen Ansichten gegen die von Pasteur vertretenen vertheidigt. Da neue Thatsachen durch diesen Streit nicht bekannt wurden, braucht derselbe hier nicht weiter berücksichtigt zu werden.

Ad. Ott (6) lieferte eine Zusammenstellung der Methoden, welche man zum *Lüften des Mostes* vor der Gährung in Vorschlag brachte und bespricht den Grund der günstigen Wirkung dieser Behandlung. — Ein mit G. unterzeichneter Artikel (7) schildert einen Versuch, aus dessen Resultat die günstige *Wirkung von Luft auf eben vergohrenen jungen Wein* gefolgert

(1) Monit. scientif. [3] **3**, 528. — (2) Compt. rend. **77**, 1140, 1396, 1441, 1444 u. 1519. — (3) Jahresber. f. 1872, 1041. — (4) Compt. rend. **77**, 1318, 1442, 1512. — (5) Jahresber. f. 1872, 857. — (6) Dingl. pol. J. **207**, 155; Monit. scientif. [3] **3**, 390. — (7) N. Jahrb. Pharm. **39**, 17.

werden kann. Durch Zutritt von Luft zu geklärtem Wein wurde derselbe wieder trübe durch Abscheidung von Albuminstoffen und zeigte sich nach deren Ablagerung für die Dauer haltbar.

L. Moschini und F. Sestini (1) beobachteten, dafs man bei Anwendung von Chaptal's Vorschlag, dem *Wein* die Säure dadurch zu nehmen, dafs man auf je 1 g vorhandener freier Säure 0·83 g Calciumcarbonat hinzusetze, einen Wein von unangenehmem Geschmack erhalte, der bei der Berührung mit der Luft trübe würde. Sie schlagen vor, auf je 1 g freier Säure nur 0·42 g Calciumcarbonat zu verwenden, man erhielte dadurch einen Wein von richtigem Säuregehalte, somit von angenehmem Geschmack. — Gräger (2) macht darauf aufmerksam, dafs nach Beobachtungen von Nefsler (3) die *freie Säure des Weines* selten nur aus Weinsäure, meistens aus einem Gemisch von Weinsäure und Aepfelsäure, zuweilen nur aus Aepfelsäure bestehe. Aepfelsäure besitze einen angenehmeren Geschmack als Weinsäure. Wenn bei dem Gallisiren oder Petiotisiren des Weines hartes Wasser benutzt würde, so könnte es vorkommen, dafs die organischen freien Säuren des Traubensaftes an Kalk gebunden und dafür äquivalente Mengen von Schwefelsäure oder Salzsäure frei werden, welche den Geschmack des Getränkes wesentlich beeinträchtigten. Gräger schlägt deshalb vor, bei dem Gallisiren und Petiotisiren nur weiches Wasser zu verwenden und bei dem letzten Verfahren der Weinfabrikation an Stelle von Weinsäure Aepfelsäure zu benutzen.

C. Neubauer (4) berichtet sehr günstig über die Methode der *Weinconservirung* nach Pasteur, bei der der Wein auf 60 bis 65° C. erwärmt wird. In Ahrweiler haben die Winzer einen Erhitzungsapparat für Wein nach Terrel des Chênes in Gebrauch. Namentlich Rothwein läfst sich gut durch Er-

(1) Gazz. chim. ital. 1873, 195; Chem. Soc. J. [2] **11**, 1275. — (2) Böttger's pol. Notizbl. 1873, Nr. 1 in Dingl. pol. J. **207**, 430. — (3) In der im Jahresber. f. 1865, 831 angeführten Abhandlung. — (4) Böttger's pol. Notizbl. 1872, Nr. 20 in Dingl. pol. J. **207**, 175.

wärmung conserviren, während der eiweifshaltigere Weifswein zuweilen trübe wird. — Neubauer warnt vor zu langem Hängenlassen der rothen Trauben; es würde dadurch allerdings der Zucker- resp. Alkoholgehalt des Weines vermehrt, dessen Geschmack aber durch den Einflufs der Faulstellen verschlechtert.

G. C. Wittstein (1) fand in rothem *Marsalawein* 4·310 Proc. Extract und 17·910 Proc. Alkohol, während der weifse Marsala 3·520 Proc. Extract und 17·600 Proc. Alkohol enthielt. — V. Wartha (2) analysirte vier *ungarische Weine* und stellte die Resultate in einer Tabelle zusammen. — G. dal Sie (3) veröffentlichte die *Analysen von* 100 verschiedenen *Weinen* aus der Gegend von Verona.

Melsens (4) beobachtete, dafs das *Eis aus Wein* ganz frei von Alkohol sei und schlägt vor, durch Centrifugen den an Alkohol durch Ausfrieren des Wassers angereicherten Wein vom Eis zu trennen. Aehnliche Vorschläge sind schon früher von Mignon und Rouart gemacht worden.

Melsens (5) fand, dafs *alkoholhaltige Flüssigkeiten auf niedere Temperatur* gebracht werden könnten, ohne doch beim Genufs unangenehm abkühlend auf den Mund zu wirken. Branntweine sind noch bei —30° flüssig, wenn sie etwa 50 Volumproc. Alkohol enthalten. Bei dieser Temperatur beginnen sie zähflüssig und opalisirend zu werden. Rum und Cognac werden bei —40° bis —50° fest, erst auf 60° abgekühlt bringen diese Substanzen (natürlich mit Holzlöffeln genossen) auf der Zunge den Eindruck starker Kälte hervor; selbst ein solches Eis von —71° thaute, auf den Arm gelegt, langsam auf, ohne die Haut in der Weise zu verletzen, wie beispielsweise feste Kohlensäure. — Melsens stellte fest, dafs aus Weinen beim Frieren nur Wasser heraustritt, dafs dieses Eis keinen Alkohol, keine Extractivstoffe des Weines enthielt. Er will diese Thatsache be-

(1) Arch. Pharm. [3] 3, 300; Dingl. pol. J. 210, 238. — (2) J. pr. Chem. [2] 7, 350. — (3) Gazz. chim. ital. 1873, 257. — (4) Compt. rend. 77, 146. — (5) Compt. rend. 76, 1585.

nutzen, um Wein durch Ausfrierenlassen zu concentriren und so für den Export zu conserviren.

J. T. George (1) liefert folgende Vorschrift für die Herstellung von *Kumys*. Zu möglichst frischer, etwas mit Wasser verdünnter Kuhmilch fügt man ein Achtel ihres Volums an möglichst saurer Milch (noch besser wirkt alter Kumys) und läſst das Gemisch 24 Stunden an einem mäſsig warmen Orte bedeckt stehen. Dann wird das Gemenge wieder durch Umrühren ganz homogen gemacht. Wiederholt wird dieses Aufrühren vorgenommen bis die frische Milch auch sauer geworden ist. In diesem Stadium heiſst das Präparat „*Airen*." Um schlieſslich weingeistige Gährung in dem Gemisch zu erzeugen, muſs man dasselbe in Flaschen einschlieſsen, die ganz dicht verschlossen werden können und durch häufiges Umschütteln dafür sorgen, daſs die verschiedenen Bestandtheile der Milch immer in möglichst homogener Mischung sich befinden. Das weingeistige Getränk wird auch mit dem Namen *Blanda*, *Syre*, *Sigre* bezeichnet.

G. Brigel (2) bespricht die Substanzen, die man zur Fälschung von *Kirschwasser* benutzt, sowie die Art ihrer Verwendung. Eine einfache Methode, um die Reinheit des Getränks zu erkennen, giebt es nicht. Brigel macht darauf aufmerksam, daſs die blaue Farbe, welche die meisten Sorten von Kirschwasser mit Guajak geben, von einer Spur Kupfer herrührt, welche beim Destilliren in das Präparat gelangte.

Is. Pierre (3) macht auf die Unsicherheit in der *Alkoholometrie* aufmerksam, die dadurch bewirkt wird, daſs der Construction von Alkoholometern die Dichte des reinen Aethylalkohols zu Grunde gelegt wird. Wenn Spiritus reich an höheren Homologen des Aethylalkohols ist, so kann die Veränderung seines specifischen Gewichtes durch Temperaturänderung wesentlich anders sein, als sie an reinem Aethylalkohol beobachtet wird.

(1) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 544. — (2) N. Rep. Pharm. **22**, 297. — (3) Compt. rend. **76**, 336.

Pierre beobachtete an einigen Homologen des Aethylalkohols folgende Verminderung des spec. Gew.:

	Dichte bei 0°	Dichte bei 15°	Differenz
Aethylalkohol	0·815	0·80214	0·01286
Propylalkohol	0·8198	0·80825	0·01055
Butylalkohol	0·817	0·806	0·011
Amylalkohol	0·8253	0·8146	0·0107.

G. Detsènyi (4) beschreibt die Fabrikation von *Chloralhydrat*. 120 bis 150 Pfund 96 procent. Alkohol werden durch Einleiten von Chlor zersetzt. Dieses Einleiten dauert 12 bis 14 Tage, es wird fortgesetzt, bis die Flüssigkeit sich auf 60 bis 75° erwärmt hat und eine Dichte von 41° B. zeigt. Der gechlorte Alkohol wird in Blasen, welche aus Kupfer hergestellt und im Innern verbleiet sind und welche 300 bis 400 Pfund zu fassen vermögen, mit dem gleichen Gewichte englischer Schwefelsäure vorsichtig gekocht. Die Salzsäure, welche auftritt, läfst man durch einen stehenden Kühler entweichen, welcher die Verdampfung von Chloralhydrat hindert. Entweicht keine Salzsäure mehr, so destillirt man das Chloralhydrat ab. Ist der Siedepunkt der Flüssigkeit auf 100° gestiegen, so enthält der Rückstand kein Chloralhydrat mehr. Das Destillat wird mit Kreide neutralisirt, dann nochmals destillirt und das nun reine Chloralhydrat auf je 4 Pfund mit 5·5 Loth destillirten Wassers geschüttelt und dadurch rasch gekühlt. Man läfst nachher das Chloralhydrat einfach erstarren oder krystallisirt es aus Chloroform. Nebenproducte der Fabrikation bilden zunächst die Manganlaugen der Chlorbereitung, für die eine passende Verwendung fehlt; ferner die angewandte Schwefelsäure, welche gern von anderen Industriezweigen benutzt wird; die bei dem Einleiten von Chlor und beim Erwärmen des gechlorten Alkohols mit Schwefelsäure erhaltene Salzsäure wird zur Chlorbereitung verwendet; unter der condensirten Salzsäure sammelt sich ein Gemisch von Aethylen- und Aethylidenchlorid (Krämer) an,

(1) Dingl. pol. J. **209**, 224.

welche durch fractionirte Destillation von einander getrennt in der Heilkunde Anwendung finden.

J. Ganschow (1) beschreibt *Trockenvorrichtungen zum Conserviren von Gemüsen.* Küchenkräuter werden gereinigt, dann bei 45 bis 50° R. getrocknet, schliefslich zerkleinert aufbewahrt. Grüne Bohnen erhitzt man vor dem Trocknen mit Wasser zum Sieden, dem eine kleine Menge Soda zugesetzt wurde. Rüben werden in Schnitten getrocknet. Von Kartoffeln mufs man die aus geschälten Knollen hergestellten Scheiben zuerst gar kochen und nachher trocknen. Vor dem Kochen läfst man getrocknete Gemüse einige Stunden lang in kaltem Wasser aufquellen.

Ein vorzügliches Mittel zum *Aufbewahren der Aepfel* (2) soll fein gepulverter gebrannter Gyps sein, in welchen die abgeriebenen, unversehrten Aepfel so eingelagert werden, dafs sie sich gegenseitig nicht berühren.

V. Wartha (3) untersuchte das Nienhaus'sche *Kaffeeextract.* Dieses Präparat, das in Blechgefäfsen von 200 cbcm Inhalt in den Handel kommt, enthält in 100 Th. 39·31 Rohrzucker, 51·24 Wasser, 1·37 Asche und 9·55 Kaffeeextractivstoffe. Durch Ausschütteln mit Benzol wurde einer abgewogenen Menge des Extracts das Caffeïn entzogen, durch Verdampfen des Benzols erhielt man dasselbe in Krystallen. Das war nur möglich wegen der Abwesenheit von Fett. Gebrannte Kaffeebohnen enthalten in der Regel so viel Fett, dafs durch dasselbe die Krystallisation des Caffeïns sehr erschwert wird. Das Fett ist in den gebrannten Bohnen der Träger des Aromas; es erklärt sich so, dafs das fettfreie Extract von dem Aroma nichts enthielt. 9·4 g Extract gaben 0·0292 g Caffeïn. Verwendet man, nach der Vorschrift, 3 bis 4 Kaffeelöffel dieses Extracts zur Herstellung von einer Tasse Kaffe, so bekommt man nur etwa halb so

(1) Aus „Frauendorfer Blätter“ in Dingl. pol. J. **207**, 166. — (2) Dingl. pol. J. **210**, 240. — (3) J. pr. Chem. [2] **7**, 356.

viel Caffeïn in Lösung, als nach Aubert in einer Tasse guten Kaffees enthalten sein soll.

A. Hirschberg (1) lieferte eine Bearbeitung des Berichtes, welchen J. R. Dodge über die *Nahrungsmittel der Nordamerikanischen Indianer* erstattete. — F. A. Flückiger (2) theilt mit, dafs einige Stämme in der afrikanischen Wüste die *Kerne von Citrullus Colocynthis als Nahrungsmittel* benutzen. Diese Pflanze, kürbisartig rankend, trägt Früchte von der Gröfse einer Orange. Das Fleisch derselben ist sehr bitter, es liefert die Koloquinte. Thiere sollen dieses Fleisch fressen, für Menschen ist es ungeniefsbar. Die Samen dieser Früchte aber werden vom Fleische getrennt, geröstet, dann durch Zermalen und Ausblasen von der bitteren Umhüllung befreit und die so isolirten Kerne werden von den Menschen gegessen. Ein roher Samen wiegt etwa 45 mg, der aus demselben erhaltene Kern wiegt nur etwa halb so viel. Diese Kerne enthalten 48 Proc. Oel und 18 Proc. eiweifsartige Körper, sowie eine kleine Menge Zucker. Der Aschengehalt beträgt 2·48 bis 2·7 Proc. Wenn man nur einen Kern ifst, schmeckt man nur den angenehmen Oelgeschmack, mehrere Kerne zugleich genossen aber lassen den Bitterstoff noch bemerken.

Heizung und Beleuchtung.

R. v. Reichenbach (3) giebt eine eingehende Schilderung der Technik der *Holzverkohlung im geschlossenen Raume.* Nach einer geschichtlichen Einleitung bespricht Er die Gewinnung von Rothkohle und Schwarzkohle, den Unterschied im Heizwerthe von Holz, Rothkohle und Schwarzkohle, die Apparate, die zur Verkohlung von Holz in Anwendung sind, die Herstellung von Calciumacetat, von Bleizucker, die Ausbeute und den Werth an Destillationsproducten.

(1) Arch. Pharm. [3] [illegible], 323 u. 412. — (2) N. Rep. Pharm. [illegible], 46. — (3) Aus württemberg. Gewerbebl. 1878, Nr. 30 u. 31 in Dingl. pol. J. [illegible], 449.

S. Dana Hayes (1) untersuchte einen *Lignit von einer Insel des Mississippi*, die zwei Meilen unterhalb Shreveport in Louisiana liegt. Die fast schwarze, keine deutliche Holzstructur zeigende Braunkohle besitzt das specifische Gewicht 1·143. Sie löst sich in Aetznatron vollständig auf. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen : Wasser 15·26 Proc., Bitumen (flüchtige Bestandtheile) 41·30, Koks 37·55, Asche 5·89, Schwefel Spuren.

G. Campani und C. Giannetti (2) untersuchten einige *fossile Kohlen aus der Provinz Siena*. Sie analysirten zwei Lignite, der eine war compact (von Pratacci), der andere holzartig (von Topina). Die bei 120° C. getrockneten Präparate lieferten :

	C	H	O	N	Asche
Compacter Lignit	57·381	4·918	28·001	—	9·700
Holzartiger „	58·445	6·708	32·180	0·667	2·000.

Sie theilen mit, wie diese Lignite in der Technik benutzt werden und machen besonders darauf aufmerksam, dafs der holzartige Lignit bei der trockenen Destillation Essigsäure von grofser Reinheit liefere.

T. Cranstaun (3) theilt die Analysen einiger *irländischen Kohlensorten* mit. a. giebt die Zusammensetzung eines Lignits aus der Grafschaft Antrim, b. und c. die Zusammensetzung zweier Kohlensorten aus der Grafschaft Tyrone :

	a			b			c		
Kohlenstoff	47·3	47·8	48·1	73·31	76·5	78·9	73·38	77·58	79·07
Wasserstoff	6·31	6·25	5·96	7·02	6·42	6·30	6·01	5·53	5·12
Sauerstoff u. Stickstoff	31·49	30·45	30·64	13·77	12·93	10·35	3·44	2·77	2·01
Schwefel	—	—	—	1·6	1·45	1·5	2·3	2·11	1·91
Asche	14·9	15·1	15·3	4·3	2·7	2·95	14·87	12·01	11·89

B. Niederstadt (4) untersuchte die *Zusammensetzung von Braunkohlen und ihrer Zersetzungsproducte durch trockene Destillation*. In folgender Tabelle ist I. Lignit vom Meifsner, dunkelbraun, deutliche Holzstructur. II. Holzförmige Kohle von Rhein-

(1) Am. Chemist 1878, 8, 406. — (2) Gazz. chim. ital. 1878, 301. — (3) Phil. Mag. [4] 46, 244; Chem. Centr. 1878, 651. — (4) Chem. Centr. 1878, 154.

hardswalde, grau bis schwarz, enthält Harz, Jahresringe zu erkennen. III. Glanzkohle vom Meifsner. IV. Lignit vom Hirschberge bei Grofsalmerode, Vorkommen in Stämmen. Die Rubrik a. enthält die Kohlenbestandtheile mit Einschlufs von Asche und Wasser, die Rubrik b. giebt die Zusammensetzung der trockenen aschenfreien Kohle :

	I.		II.		III.		IV.	
	a.	b.	a.	b.	a.	b.	a.	b.
C	51·238	58·2859	58·782	70·1648	69·995	77·001	60·802	70·5765
H	4·169	4·7424	4·042	4·8248	3·192	3·511	4·850	5·6763
O	32·326	36·7725	20·808	24·8318	17·591	19·351	20·169	23·6055
N	0·175	0·1990	0·150	0·1790	0·123	0·135	0·121	0·1416
Asche	1·795	—	5·940	—	5·470	—	3·167	—
Wasser	10·297	—	10·288	—	8·629	—	11·391	—
	100·000	99·9998	100·000	99·9999	100·000	99·998	100·000	99·9999
Spec. Gew.	1·12	—	1·18	—	1·32	—	1·35	—

Die Asche wurde analysirt von zwei Kohlen. I. Lignitische Kohle vom Meifsner (3·20 Proc. Asche). II. Erdige Kohle von Oberkauffungen (7·65 Proc. Asche). a. ist die Zusammensetzung der Asche mit Sand und Thon; b. ohne diese :

	I.		II.	
	a.	b.	a.	b.
K_2O	1·602	1·9069	0·521	0·9306
Na_2O	—	—	0·350	0·6252
CaO	8·461	10·0671	10·491	18·7490
MgO	2·912	3·4647	1·109	1·9811
Fe_2O_3	15·210	18·0972	5·010	8·9497
Al_2O_3	12·412	14·7681	18·021	32·1924
CO_2	0·750	—	—	—
P_2O_5	—	—	0·321	0·5734
SO_3	25·512	30·3548	6·750	12·0580
Lösliche SiO_2	17·278	20·5518	13·521	24·1537
Sand u. Thon	15·204	—	44·021	—
	99·336	99·2106	100·115	100·2131.

Von einigen der Kohlen wurden auch die durch trockene Destillation entstehenden Zersetzungsproducte studirt. Es gaben beim Erhitzen in einer schmiedeeisernen Flasche bis auf Rothgluth :

	Kohle von Rheinhardswalde :	vom Hirschberg :	vom Meifsner :
Theer	4·138 Proc.	4·083 Proc.	4·533 Proc.
Wässerig. Destillat	53·383 „	47·916 „	54·066 „
Retortenrückstand	—	—	39·900 „
Gas	—	—	1·500 „
			99·999 „

In dem wässerigen Destillate konnte Ammoniak und Essigsäure nachgewiesen werden. Aus dem Theer isolirte Niederstadt Carbolsäure und Paraffin. — Das Gas aus den Kohlen vom Meifsner enthielt : Wasserstoff 41·26 Proc., Kohlenoxyd 40·12, Sumpfgas 10·29, Stickstoff 4·09, Kohlensäure 2·10, ölbildendes Gas und condensirbare Kohlenwasserstoffe 2·13. — Von basischen Bestandtheilen isolirte Er das bei 133° siedende Pyrrol. Es gelang Ihm durch Einwirkung von Jodäthyl auf Pyrrol und nachherige Zersetzung des Productes durch Kalium Aethylpyrrol [$C_4H_4(C_2H_5)N$] zu erhalten. Bei 135° ging Picolin über. Auch durch Behandlung dieses Körpers mit Jodäthyl und Zersetzung der Verbindung durch feuchtes Silberoxyd erhielt Er Aethylpicolin [$C_6H_7(C_2H_5)N$], eine alkalisch reagirende zerfliefsliche Substanz, die sich beim Erhitzen zersetzt und sich mit Chlorkalk erwärmt nicht violett färbt.

C. Hilt (1) hält neben dem Aschengehalte einer Steinkohle für die Bestimmung ihrer Natur namentlich die Koksprobe für wichtig. Er giebt eine *Classification der Steinkohlen* nach dem Verhältnisse, in welchem dieselben beim Glühen im geschlossenen Tiegel Bitumen und Koks liefern. Er unterscheidet :

	Bitumen		Koks		Bitumen		Koks
1. Magere, anthracitische Kohle	1	:	20	bis	1	:	9
2. Gasarme (alte) Sinterkohle	1	:	9	bis	1	:	5·5
3. Backkohle	1	:	5·5	bis	1	:	2·0
4. Backende Gaskohle	1	:	2·0	bis	1	:	1·5
5. Gasreiche (junge) Sinterkohle	1	:	1·5	bis	1	:	1·25
6. Gasreiche Sandkohle	1	:	1·25	bis	1	:	1·11.

Berechnet man den Bitumengehalt in Procenten der aschen-

(1) Dingl. pol. J. **208**, 424; Berg. Hütt. Ztg. 1873, 185.

freien Koks, so kommt man zu folgender Charakteristik der Kohlensorten :

1. Magere anthracitische Kohle enthält	5	bis	10	Proc.	Bitumen.
2. Gasarme (alte) Sinterkohle	10	"	15·5	"	"
3. Backkohle	15·5	"	33·3	"	"
4. Backende Gaskohle	33·3	"	40	"	"
5. Gasreiche (junge) Sinterkohle	40	"	44·4	"	"
6. Gasreiche Sandkohle	44·4	"	48	"	"

Ueber die technische Verwendbarkeit der verschiedenen Kohlensorten giebt Hilt Folgendes an. 1) Die anthracitische Kohle verlangt starken Zug, giebt wenig, nicht leuchtende Flamme, keinen Rufs und dient als Hausbrand, Ziegelkohle, für Schachtöfen und ausnahmsweise zur Kesselheizung. 2) Die alte Sinterkohle ist zu gebrauchen wie die anthracitische, sie dient namentlich zu Kesselheizung und kann, mit gasreicheren Sorten vermicht, verkokt werden. 3) Backkohle von 15·5 bis 20 Proc. Gasgehalt ist Schmiedekohle und Kokskohle. Kohlen von 20 bis 33·3 Proc. Bitumen können fast allen Bedürfnissen der Industrie genügen. Sie liefern noch gute Koks, zeigen aber schon beginnende Rufsbildung und rasches Erlöschen, namentlich in Stubenöfen. 4) Backende Gaskohle liefert das meiste und beste Leuchtgas. Hier ist es aber schon schwer den Grufs zu verwerthen, weil das Koksausbringen gering ist und die Koks selbst porös sind. Endlich 5) und 6) Gasreiche Sinterkohle und Sandkohle eignen sich besonders für Flammofenfeuerungen. Der Grufs kann nicht auf Koks verarbeitet werden, man benutzt ihn zur Kesselfeuerung, wobei er aber stark raucht.

A. Scheurer-Kestner und Ch. Meunier-Dollfus (1) untersuchten *russische Kohlen* auf ihre Zusammensetzung und ihre Verbrennungswärme. Ihre Resultate stellen Sie in folgenden Tabellen zusammen :

(1) Compt. rend. **77**, 1885.

	Anthracit Groucheseki (Don)		Steinkohle Mioucki (Don)		Steinkohle Galoubosski (Don)		Lignit Toula (Gouvern. Riasan)	
	roh	rein	roh	rein	roh	rein	roh	rein
Kohlenstoff	91·20	96·66	89·97	91·45	77·47	82·67	54·37	73·72
Wasserstoff	1·27	1·35	4·43	4·50	4·75	5·07	4·49	6·09
Sauerstoff (Mit Stickstoff u. Schwefel)	1·88	1·99	3·98	4·05	11·48	12·26	14·89	20·19
Asche	1·57	—	0·23	—	1·42	—	16·86	—
Wasser	4·08	—	1·39	—	4·88	—	9·39	—
	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00

Verbrennungswärme:

	Anthracit	Steinkohle Mioucki	Steinkohle Galoubosski	Lignit
Der rohen Kohle	7855 cal	8546 cal	7505 cal	5794 cal
Der reinen Kohle	8259 „	8695 „	8021 „	7687 „
Berechnet aus der chem. Zusammensetzung	8277 „	8946 „	8484 „	8068 „
Berechn. nach dem Gesetz v. Dulong	8190 „	8778 „	7904 „	7191 „

Beim Glühen in geschlossenem Gefäſse hinterlieſs der Anthracit 91 Proc. an schlecht gesintertem Rückstande. Steinkohle von Mioucki 80 Proc. an harten Koks. Steinkohle von Galoubosski 60 Proc. gut gesinterte Koks. Lignit von Toula 60 Proc. an pulverigem Rückstande.

Gr. v. Helmersen (1) liefert in einem Reiseberichte Mittheilungen über die *Kohlen- und Eisenlager des südwestlichen Ruſslands.* Er schildert zuerst das brennende Kohlenflötz bei Dombrowa, bespricht darauf die für eine rasche Entwicklung der Industrie sehr günstigen Schätze von Kohlen und Eisenerzen im Donezgebirge, sowie in den centralrussischen Gouvernements Räsan, Tula und Kaluga, endlich die Braunkohlenformation in den Gouvernements Kurland und Grodno und im Königreiche Polen.

H. Engelmann (2) liefert eine kurze Schilderung der Resultate von Richter's Untersuchungen über die *Verände-*

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **18**, 518. — (2) Chem. News **27**, 19.

rung der Kohlen beim Lagern (1) und theilt Seine Beobachtungen über diesen Gegenstand an amerikanischen Kohlen mit.

F. Fischer (2) zeigt durch mathematische Betrachtungen, daſs ein *Befeuchten der Kohlen* für die Benutzung derselben zu Heizzwecken *schädlich* ist. Es kann ein Theil des zugesetzten Wassers zersetzt werden, es kann brennbarer Wasserstoff sich bilden, dabei wird aber dieselbe Menge von Wärme für die Zersetzung des Wassers gebraucht, als der verbrennende Wasserstoff zu liefern vermag. Ein Wärmegewinn kann also durch Wasserzusatz nie erzielt werden. Die Verdampfung des Wassers bedingt vielmehr stets einen Wärmeverlust. Da der Wasserdampf zugleich auf die Verbrennungstemperatur der Kohlen erhitzt werden muſs, so wird die Temperatur des Feuers durch Anwendung von Wasser zum Befeuchten der Kohlen erniedrigt.

F. Muck (3) machte Mittheilungen über die Beziehungen zwischen *chemischer Zusammensetzung und technischer Benutzbarkeit von Steinkohlen.* Auf die in sechs umfangreichen Tabellen zusammengestellten analytischen Daten einzugehen, ist hier nicht der Ort, es sollen hier nur die Resultate der Untersuchung erwähnt werden. Die westfälischen Backkohlen (d. h. solche, die beim Erhitzen eine zusammenhängende geflossene und entschieden aufgeblähte Masse liefern) passen nicht in Fleck's Classification (4) der Steinkohlen. Während solche Kohlen nach Fleck über 40 Pfund disponibelen und unter 20 Pfund gebundenen Wasserstoff auf 1000 Pfund Kohlenstoff enthalten sollen, fand Muck den Gehalt von disponibelem Wasserstoff unter 49 Kohlen bei 25 unter 40, bei 11 unter 36, bei 4 unter 30 Pfund auf 1000 Pfund Kohlenstoff. — Fleck ist der Ansicht, daſs die Gröſse der Aufblähung von Kohlen beim Verkoken mit zunehmendem disponibelen Wasserstoff ebenfalls zunähme. Muck fand das nicht bestätigt. Der gröſsten Aufblähung entpricht nach Ihm geringerer Gesammtwasserstoff, geringerer

(1) Jahresber. f. 1870, 1214. — (2) Dingl. pol. J. 210, 233. — (3) Chemische Aphorismen über Steinkohlen. Bochum 1873, Ad. Stumpf. — (4) Jahresber. f. 1870, 1217.

gebundener Wasserstoff (resp. Sauerstoff), gröfsere Koksausbeute; der disponibele Wasserstoff hat nach Muck kaum einen Einflufs auf die Aufblähung. — Bei nahezu gleichem Gesammtwasserstoffgehalt der Kohlen nimmt die Koksausbeute aus denselben ab mit zunehmendem gebundenen Wasserstoff und mit abnehmendem freien Wasserstoff. Bei nahezu gleichem disponibelen Wasserstoffgehalt nimmt die Koksausbeute ab proportional dem zunehmenden Gesammtwasserstoff. Bei nahezu gleichem gebundenen Wasserstoffgehalt nimmt die Koksausbeute ab mit zunehmendem freien Wasserstoff. — Kohlen aus derselben Grube, die, aus verschiedenen Theilen des Flötzes stammend, häufig schon durch ihr äufseres Aussehen (Glanz, Structur u. s. w.) unterschieden sind, liefern um so weniger Koks, je mehr disponibelen, je weniger gebundenen und je mehr Gesammtwasserstoff sie enthalten. — Kohlen von gleicher procentischer Zusammensetzung können Wasserstoff in verschiedener Weise gebunden haben, sie sind dann miteinander isomer und liefern trotz der übereinstimmenden chemischen Zusammensetzung doch verschiedene Mengen von Koks. — Die Bestimmung der Koksausbeute bei Kohlen hält Muck für sehr geeignet, um die Kohlen zu charakterisiren. — Die häufig als Begleiter der Backkohlen gefundenen „Brandschiefer" enthalten in aschenfreier Substanz mehr disponibelen Wasserstoff und überhaupt flüchtige Bestandtheile als die auch aschenfrei gedachten Kohlen desselben Flötzes. — Schliefslich theilt Muck die Methode mit, welche A. Sauer zur Bestimmung des Schwefelgehaltes in Kohlen u. s. w. anwendet. Nach dieser Methode werden die schwefelhaltigen Substanzen im Sauerstoffstrom verbrannt und die dabei entstehende schweflige Säure in ein Gemisch von Salzsäure und Brom geleitet, aus dem nachher mit Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt wird.

Hofmann (1) beobachtete, dafs *Koks entschwefelt* werden können, indem man dem Ablöschwasser eine saure Lösung von

(1) Dingl. pol. J. **208**, 463.

Chlormangan zusetzt. Schwefelwasserstoff tritt dabei auf und Manganverbindungen bleiben in den Koks zurück, die in der Eisenhüttentechnik in der Beschickung des Hochofens sehr gern gesehen werden.

Zur *Verwerthung* der durch den Rost der Feuerungen fallenden *Cinder* (1) sind verschiedene Vorschläge gemacht. Nach Chary leitet man in Dortmund durch einen mit glühenden Cindern gefüllten Schachtofen einen Windstrom und benutzt das entstehende Kohlenoxyd zu Heizzwecken. — Asthöwer ist der Ansicht, daſs durch geeignete Separationsmaschinen die Kohlen von Schlacke getrennt und dann für sich benutzt werden müſsten. — Versuche, welche Mosler anstellte, um die Cinder mit Kalk gemischt zu Steinen zu verarbeiten, führten zu keinem günstigen Resultate. Cinder, welche von den gröbsten Schlacken durch Auslesen befreit sind, enthalten noch 26·7 Gewichtsproc. und 10·5 Volumproc. Asche.

W. H. Wahl (2) bespricht die verschiedenen im Laufe der Zeit vorgeschlagenen Methoden zur Verwerthung von *Kohlenabfällen*. Man bemühte sich durch Vermischen von Kohlenklein mit Kalk, Thon, Cement oder mit Theer, Asphalt, Leim, Blut und anderen organischen Substanzen plastische Massen zu erhalten, die man in Formen preſste um ein künstliches Brennmaterial zu erzeugen. Bessemer hat eine Methode angegeben, bei der in einem besonders zu diesem Zwecke construirten Ofen die Kohlenbruchstücke ohne Beimischung so stark erhitzt werden, daſs sie an einander backen und in diesem Zustande zu groſsen Brocken zusammengepreſst werden können. Nur dieses letzte Verfahren entspricht nach Wahl's Ansicht den Anforderungen der Technik. — E. F. Loiseau (3) behauptet, daſs Seine Methode der Verwerthung von Kohlenklein, welche darin besteht, daſs die Abfälle mit nur 5 Proc. Thon vermischt in Formen gepreſst werden, sehr gute Resultate liefere. Beim Brennen

(1) Dingl. pol. J. **209**, 286. — (2) Chem. News **37**, 27. — (3) Chem. News **37**, 40.

solches künstlichen Feuermaterials soll das Streben des Thones sich bei hoher Temperatur zusammenzuziehen das Zerfallen der Stücke verhindern. Nach Loiseau hat Bessemer's oben erwähntes Verfahren auf dem Continent keinen Anklang gefunden, weil der Apparat sehr theuer ist und weil die Brocken nicht fest genug sind, um weiten Transport ertragen zu können.

Der im letzten Jahresberichte (1) erwähnte Aufsatz von E. A. Behrens über *Steinkohlentheer* und *Steinkohlentheerpech* ist auch vollständig in Dingler's polytechnischem Journal abgedruckt (2).

E. Fuchs und E. Sarasin (3) beschreiben die geologischen Verhältnisse der Gegend von *Campina in der Wallachei*, in welcher *Petroleumquellen* vorkommen. Sie beobachteten, dafs die Spalten, Terrainfalten, Erhebungen u. s. w. in jener Gegend nahezu mit einander parallel laufen und dafs auch die Petroleumquellen sich in eine Linie ordnen lassen, welche mit der Hauptrichtung der geologischen Verhältnisse parallel ist. Diese Linie erstreckt sich von Süd-West nach Nord-Ost und weicht um 74° von der Richtung von Süd nach Nord ab.

J. Joffre (4) untersuchte die *Mineralöle von Buxière-la-Grue und von Cordesse.* Diese Mineralöle unterscheiden sich von amerikanischem Petroleum dadurch, dafs sie zum Theil von rauchender Schwefelsäure absorbirt und durch Salpetersäure in Nitroproducte verwandelt werden. Etwa 50 Proc. der Oele werden durch diese Agentien nicht angegriffen, dieser Theil besteht aus Kohlenwasserstoffen von der Formel C_nH_{2n+2}, es konnten durch fractionirte Destillation die Kohlenwasserstoffe von C_8H_{18} bis $C_{17}H_{36}$ isolirt werden. Die von Schwefelsäure absorbirten Bestandtheile der Mineralöle entsprechen in ihrer Zusammensetzung der Formel C_nH_{2n} oder enthalten noch weniger Wasserstoff. Von Benzol und Naphtalin sind sie frei.

(1) Jahresber. f. 1872, 1050. — (2) Dingl. pol. J. **208**, 361. — (3) Arch. ph. nat. de Genèves in Instit. 1873, 107. — (4) Bull. soc. chim. [2] **19**, 547; Chem. Soc. J. [2] **11**, 1013.

H. Fuhst (1) bespricht die Vortheile, welche bei der *Destillation von Petroleum, Mineralölen* und *Paraffin* ein continuirlicher Betrieb der Destillationsgefäſse mit constantem Niveau und fractionirter Condensation zu erhalten sind. Er schildert einen Apparat, mit dem diese Art der Destillation durchgeführt werden kann. — J. Young (2) verbindet bei der *Destillation von Mineralölen* die Condensatoren mit senkrecht stehenden Canälen, in denen über Koks Paraffinöl herabtropft. Die durch die Condensatoren nicht verdichteten Dämpfe werden so noch gewonnen.

Nach C. F. Chandler (3) soll nur *Petroleum* zu Beleuchtungszwecken verwendet werden, welches bei 49° C. keine brennbaren Dämpfe entwickelt. In den Lampen kann das Oel ausnahmsweise eine Temperatur von 54° C. erhalten, es ist deshalb die jetzt gewöhnlich angegebene Temperatur von 38° C., bei der das Petroleum keine brennbaren Dämpfe liefern soll, entschieden zu niedrig gewählt. — Zur Verringerung der durch *Petroleum* veranlaſsten Feuersgefahr schlägt Jordery (4) vor, dasselbe in Form einer Emulsion zu versenden, welche man erhält, wenn man Petroleum mit einer concentrirten Abkochung von Seifenwurzel schüttelt. Ein Volum Seifenwurzelabsud vermag 25 Vol. Petroleum aufzunehmen und giebt eine Emulsion von der Consistenz des Schweineschmalzes. Aus dem Gemisch läſst sich das Petroleum leicht abscheiden durch Zusatz von einigen Tropfen Phenylsäure oder einer etwas gröſseren Menge von Eisessig. — J. Pagliari (5) macht Vorschläge, um aus *Petroleum* festes Brennmaterial zu erzeugen.

Der „Arbeitgeber“ (1873, Nr. 843) (6) lieferte eine Schilderung der Fabrikation von *Mineralschmieröl* in Amerika. Man benutzt dort natürliche Mineralöle von 0·87 bis 0·88 spec. Gew.,

(1) Dingl. pol. J. **207**, 293. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 77; Dingl. pol. J. **208**, 78. — (3) Dingl. pol. J. **207**, 262; vgl. Jahresber. f. 1872, 1055; Monit. scientif. [3] **3**, 89 u. 685. — (4) J. pharm., Mai 1873, 348; Dingl. pol. J. **209**, 80. — (5) Compt. rend. **76**, 362. — (6) Dingl. pol. J. **208**, 460.

oder man mischt mit den hochsiedenden Antheilen des Petroleums thierische oder pflanzliche Fette. Die „Eclipse Company“ soll allein täglich 1000 Faſs Schmieröl liefern.

B. Hoffmann (1) theilt mit, daſs die Mineralschmieröle, die unter dem Namen *Vulkanöl* (Antheil des Petroleums von 0·87 bis 0·89 spec. Gew., durch Schwefelsäure gereinigt und mit 5 Proc. Rüböl versetzt) und *Opalöl* (Antheil des Petroleums von 0·85 bis 0·87 spec. Gew., wie oben gereinigt, mit 10 Proc. Rüböl versetzt) in den Handel kommen, sich nicht bewährt haben. Er empfiehlt vielmehr, namentlich für Maschinentheile, die sich sehr schnell bewegen, *Harzöle*. Man reinigt das rohe Harzöl dadurch, daſs man in 100 Th. in einem Kessel bis zum Dünnflüssigwerden erhitzten Harzöles 3 Th. rauchende Schwefelsäure tröpfelt, nach halbstündigem Mischen 12 Stunden stehen läſst, von dem Bodensatze abzieht und mit Wasser wäscht zur Entfernung der Säure. Das Oel wird sodann mit Rüböl oder Olivenöl gemischt als Schmiermittel angewandt. Ganz geruchlos bekommt man das Harzöl, wenn man 100 Th. Oel mit 1 Th. Wasser mischt und dann 8 Th. Salzsäure, die mit 10 Th. Wasser verdünnt sind, langsam zusetzt. Zu dem Gemische giebt man schlieſslich 1 Th. Mennige und 5 Th. verdünnte Salzsäure. Das Gemenge wird wiederholt innig gemischt, dann läſst man es absitzen und bleicht das abgezogene Oel im Sonnenlichte. Mit fettem Oele ($^1/_8$ vom Gewichte des Harzöles) oder mit Petroleum gemischt liefert dieses hellgelbe Harzöl nicht nur vorzügliche Schmiermittel, es soll auch mit Rüböl versetzt als Verfälschungsmittel für Olivenöl in den Handel kommen.

J. J. Coleman (2) bespricht die Anwendung der *Mineralöle als Maschinenschmiere*. Namentlich ein Theil der Destillationsproducte von Bogheadkohle wird als Schmieröl benutzt und zwar der Theil, der bei 318 bis 458° C. übergeht, ein spec.

(1) Dingl. pol. J. **208**, 287. — (2) Aus Bull. Soc. d'Encouragement 1873 (Octob.), 560; Dingl. pol. J. **210**, 195.

Gew. von 0·880 bis 0·890 besitzt und der neben den schweren Oelen Paraffin enthält. Durch starke Abkühlung mit Hülfe von Eismaschinen scheidet man aus dem Oele das Paraffin ab und trennt dieses von der Flüssigkeit durch Pressen. Dem so gewonnenen Oele werden etwa vorhandene Säuren durch Alkalien entzogen. Vor fetten Oelen hat dieses Schmiermittel den grofsen Vorzug, dafs es keinen Sauerstoff aus der Luft absorbirt, es verharzt nicht, wird nicht ranzig, greift die Maschinen nicht an und bewirkt auch beim Liegen der Putzlumpen keine Selbstentzündung derselben. Das Mineralöl hat aber zu geringe Zähigkeit, es läuft zu schnell von den Maschinentheilen ab, als dafs es für sich, ohne Zusatz, zum Schmieren von Maschinen dienen kann. Durch Hinzufügen von fetten Oelen ist dieser Uebelstand nicht ganz zu beseitigen. Besser hat sich ein gewisser (?) Zusatz von Kautschuk bewährt. Coleman hat mit J. O. Ewing, Director der Young'schen Werke, gemeinschaftlich die Wirkung eines Zusatzes von Kautschuk zu Mineralöl studirt und hat vorzügliche Resultate erhalten. Ein Urtheil über die Güte eines Schmieröles kann man sich bilden durch die Bestimmung der Ausflufsgeschwindigkeit. Coleman hat dazu einen Apparat construirt, welcher wesentlich aus einer durch Dampf von aufsen zu erwärmenden, unten durch einen Hahn verschliefsbaren Röhre besteht. Bei einer Temperatur von 120° F. (49·28° C.) flofs aus Seinem Apparate dasselbe Volum folgender Schmieröle in den beistehenden Zeiten aus : Deutsches Rüböl 8 Min., französisches Rüböl 11 Min., Schmalzöl 7 Min., Ochsenklauenöl 8 Min. 30 Sec., Robbenöl 6 Min. 30 Sec., Wallrathöl 5 Min., reines Mineralöl 2 Min. 45 Sec., Ewing-Coleman's Schmieröl (gewöhnliches) 8 Min. 30 Sec., dasselbe für Eisenbahnzwecke 11 Min.

Fordred (1) *reinigt Rohparaffin*, indem Er dasselbe zunächst schmilzt und aus der geschmolzenen Masse die mechanischen Verunreinigungen ablagern läfst. Das geklärte Paraffin

(1) Monit. scientif. [3] 8, 826.

läfst Er in kleinen Gefäfsen erkalten. Die Kuchen werden sodann wieder erwärmt, bis die Masse knetbar wird und in diesem Zustande wird das Paraffin endlich mit einer Seifenlösung gewaschen, welche 10 Th. weiche Seife in 90 Th. Wasser enthält und auf etwa 38° C. erwärmt wird. Die färbenden Substanzen und etwa vorhandene Oele gehen bei dieser Behandlung in das Seifenwasser, das Paraffin aber erscheint nachher gereinigt und gebleicht.

S. P. Peckham (1) bespricht das Vorkommen von *Asphalt in Nordamerika.*

L. Videky (2) lieferte eine eingehende Schilderung von der Gewinnung, Zusammensetzung und Verwendung des *Asphaltes* in der Technik. Der interessante Aufsatz, der namentlich die Herstellung von Strafsenpflaster aus Asphalt behandelt, kann hier nicht näher besprochen werden.

T. Wills (3) lieferte eine eingehende Schilderung der neueren Methoden der *Leuchtgasgewinnung.*

F. W. Keates und Odling (4) prüften das von Eveleigh vorgeschlagene *Gasbereitungsverfahren*, nach welchem die zur Leuchtgasfabrikation benutzten Steinkohlen zuerst bei niederer Temperatur auf Theer verarbeitet werden, der durch stärkeres Erhitzen nachher vergast wird. Sie kamen zu dem Resultate, dafs das nach Eveleigh dargestellte Gas allerdings eine etwas gröfsere Leuchtkraft besitze, als gewöhnliches Steinkohlengas, dafs aber die Menge des aus den Kohlen zu erzeugenden Leuchtgases nach der alten Methode viel gröfser sei als nach Eveleigh's Verfahren. Bei letzterem ist natürlich die Gewinnung von Theer als Nebenproduct fast unmöglich. In den „Chemical News" wird eine in Battersea angelegte Fabrik von *Leuchtgas* (5) nach dem Patent von W. D. Ruck beurtheilt. Man leitet dort überhitzten Wasserdampf durch

(1) Am. Chemist (1873) **4**, 6. — (2) Aus Zeitschr. des österr. Ingen.- u. Archit.-Vereins 1872, 426 in Dingl. pol. J. **207**, 240 u. 328. — (3) Am. Chemist (1873) **4**, 215; Monit. scientif. [3] **3**, 673. — (4) Deutsch. Industrieztg. 1873, Nr. 15 in Dingl. pol. J. **208**, 155. — (5) Chem. News **27**, 86.

glühende Retorten, in denen Koks und Eisen sich befinden. Das Gasgemisch wird nachher von Kohlensäure gereinigt und wird leuchtend gemacht, indem man dasselbe durch Petroleumsprit (0·68 spec. Gew.) leitet. Während eine Tonne Steinkohle in gewöhnlicher Weise verarbeitet 10000 Kubikfufs Gas liefert, soll eine Tonne Koks 130000 bis 150000 Kubikfufs Gas geben können. Das Leuchtgas aber wird durch starke Abkühlung in der Leuchtkraft durch Condensation der Petroleumdämpfe geschwächt; das neue Gas besitzt ein zu hohes specifisches Gewicht, zu seiner Bewegung wird ein starker Druck nothwendig sein; endlich erscheint es nicht ungefährlich ein Gas, welches 29 Proc. Kohlenoxyd enthalten kann, in bewohnte Räume zu leiten.

Die chemische Fabrik „Eisenbüttel" (1) empfiehlt *Petroleumäther zur Gasbereitung* und liefert angeblich verbesserte Apparate zur Erzeugung des Leuchtgases.

A. Vernon Harcourt und F. W. Fison (2) schlagen vor, dem Eisenoxydhydrat in den *Gasreinigern* eine Lösung von Eisenoxydsulfat zuzufügen. Dadurch wird zugleich mit dem Schwefelwasserstoff das Ammoniak gebunden. Von Zeit zu Zeit wird ein Theil der Reinigungsmasse mit Wasser ausgekocht, Ammoniumsulfat, Ammoniumhyposulfit, Schwefelcyanammonium u. s. w. gehen in Lösung, man kann aus derselben leicht Ammoniumsulfat darstellen. Der nicht vom Wasser gelöste Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt. Man bekommt dadurch wieder eine Lösung von Eisenoxydsulfat, welche in die Reiniger wandert, Schwefel bleibt ungelöst zurück.

M. Vollmar (3) theilt mit, dafs Er bei Budin in Böhmen einen Raseneisenstein fördere, der 70 bis 90 Proc. Eisenoxydhydrat enthielte und für sich oder mit etwa 0·5 bis 1 Proc. Aetzkalk gemischt ein vorzügliches Material für die *Reinigung*

(1) Dingl. pol. J. **208**, 464. — (2) Chem. News **28**, 175; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1385. — (3) J. f. Gasbeleuchtung 1873, S. 368 in Dingl. pol. J. **210**, 191.

von Leuchtgas bilde. Die schliefslich nach wiederholter Regenerirung mit Schwefel beladene Masse (Vollmar nennt dieselbe *Sidrothion*) soll mit etwa dem gleichen Gewichte an Eisenfeilspänen oder Schwefel zuzammengeschmolzen einen vorzüglichen Kitt liefern. Mit der Hälfte seines Gewichts kochenden Steinkohlentheers gekocht giebt Sidrothion ein vorzügliches Material zum Bestreichen von Dachpappe, Trockenlegung von Bauwerken u. s. w.

E. Pelouze und P. Audouin (1) *reinigen Leuchtgas* von Theer und Ammoniakwasser, indem Sie dasselbe aus engen Oeffnungen (1·5 mm) gegen eine feste Wand ausströmen lassen. Die im Gase suspendirten condensirbaren Substanzen sollen schon bei geringem Druck des Gases (2 cm Wassersäule) auf der festen Wand condensirt werden und abfliefsen. Der Vorgang wird in der Weise erklärt, dafs die in sphäroïdischem Zustande im Gase enthaltenen Dämpfe zu gröfseren Massen durch den Druck vereinigt werden und so sich tropfbar flüssig abscheiden. D. Colladon (2) weist darauf hin, dafs er schon seit 1857 in ganz ähnlicher Weise Gas reinige. Aus einem Citat aus dem „Journal polytechnique de Zürich" vom Jahre 1858 geht hervor, dafs Calladon allerdings schon damals beobachtete, dafs durch den Druck in Röhren, schon bei der Reibung des Gases an den Röhrenwänden, Dämpfe sich tropfbar niederschlagen, dafs Er aber den von Pelouze und Audouin vorgeschlagenen Procefs nur in der Weise anwandte, dafs Er das Gas gegen eine feste Wand strömen liefs, die mit einer Flüssigkeit befeuchtet wird. Die Flüssigkeit (Wasser) kann zum Waschen des Gases dienen oder (Petroleum u. s. w.) zum Imprägniren des Gases mit leuchtenden Dämpfen. Die Reinigung des Gases von dampfförmigen Körpern in der oben angedeuteten Weise scheinen Pelouze und Audouin zuerst vorgeschlagen zu haben.

(1) Compt. rend. **77**, 264, 928, 1274; Dingl. pol. J. **209**, 307. — (2) Compt. rend. **77**, 819, 1162.

In London, wo bisher der *Schwefelgehalt des Leuchtgases* (1) nicht mehr als 20 Grains in 100 Kubikfuſs sein durfte, ist das zulässige Maximum jetzt auf 25 Grains in dem genannten Volum Leuchtgas festgesetzt.

L o u v e t (2) erstattete Bericht über Versuche, welche F e l. l e B l a n c in Paris über die praktische Anwendbarkeit der *Sauerstoffgasbeleuchtung* nach T e s s i é d u M o t h a y anstellte. Gleiche Helligkeit läſst sich mit Bogheadkohlengas allein um einen 2·25 mal billigeren Preis herstellen, als wenn man zugleich Sauerstoff benutzt. Für die Benutzung von carburirtem Gas (Bogheadkohlenöl wurde dabei zum Carburiren benutzt) standen die Kosten für gleiche Helligkeit mit und ohne Sauerstoff in folgendem Verhältniſs: für groſse Brenner 2·2 zu 2·3, für Fledermausbrenner 1·14 zu 1·30, für enge Brenner 1·13 zu 0·6, so daſs also bei carburirtem Gase die gleichzeitige Anwendung von Sauerstoff für gröſsere Brenner vortheilhaft wäre.

S. S c h i e l e (3) berichtete über Verbesserungen an der sogenannten *Sauerstoffbeleuchtung*. In der Art, wie ursprünglich T e s s i é d u M o t h a y (4) die Mitanwendung von Sauerstoff bei der Gasbeleuchtung in Vorschlag brachte, wurde diese Beleuchtungsweise vorzüglich in Paris nur versuchsweise durchgeführt. Die mancherlei Uebelstände des ersten Verfahrens sind aber jetzt glücklich beseitigt durch die Bemühungen von B e r n h. A n d r a e, dessen Einrichtungen zur Beleuchtung des Kaiserin-Elisabeth-Westbahnhofes in Wien praktisch benutzt werden. A n d r a e machte die früher unvermeidliche Carburirung gewöhnlichen Leuchtgases vor jeder Flamme dadurch unnöthig, daſs Er kohlenstoffreiches Gas (spec. Gew. 0·562) benutzte. Sodann verlieſs Er die von T e s s i é angewandte kegelförmige Flamme, indem Er statt derselben die gewöhnliche flache Flamme benutzte. Dabei war es Ihm möglich den Strom von

(1) J. f. Gasbeleuchtung 1873, 365 in Dingl. pol. J. **210**, 158. — (2) Aus „Engineering“ in Am. Chemist [3] **8**, 302. — (3) Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ingen. 1873, S. 276 in Dingl. pol. J. **209**, 123. — (4) Jahresber. f. 1869, 1186.

Sauerstoff auf die Oberfläche der Flamme zu leiten, nicht wie Tessié es that, in die Mitte der Gasflamme. Das benutzte Sauerstoffgas enthielt noch 26 bis 28 Proc. Stickstoff und besafs das spec. Gew. 1·010. Unter sonst gleichen Verhältnissen lieferte die Andrae'sche Flamme die sechsfache Lichtmenge, als eine gewöhnliche Leuchtgasflamme derselben Gröfse. Diese Lichtintensität verträgt das Auge ohne Schirm, während die grelle Flamme von Tessié (12 mal so intensiv als gewöhnliches Gaslicht) die Verwendung von Schirmen unvermeidlich erscheinen liefs. Bei Benutzung von 1 Vol. Sauerstoff auf 2 Vol. reichen Gases erhält man das Maximum der Leuchtkraft, bei gröfserem und kleinerem Sauerstoffverbrauch wird die Lichtstärke der Flamme vermindert. Durch directe Versuche wurde nachgewiesen, dafs die gewöhnliche Leuchtgasflamme etwa 54 Proc. Wärme in gleicher Zeit und gleicher Richtung unter sonst gleichen Verhältnissen mehr liefert, als die mit Sauerstoff gespeiste Flamme. Der Preis des gewöhnlichen Gaslichtes verhält sich zu dem des Sauerstofflichtes wie 3 : 7, da letzteres aber auch viel intensiver leuchtet, werden die Kosten für beide Beleuchtungsarten nahezu gleich sein.

F. Benevides (1) studirte die *Flamme von comprimirtem Leuchtgas.* Läfst man comprimirtes Gas aus wenig geöffnetem Hahne ausströmen, so brennt es mit einer Flamme von gröfserer Leuchtkraft, als die gewöhnlichen Strafsenlaternen sie besitzen. Oeffnet man den Hahn weiter, so wird von dem Gase Luft mitgerissen, dieselbe mischt sich dem Gase zu, in Folge davon nimmt die Leuchtkraft der Flamme ab, verschwindet schliefslich ganz. Bei starkem Druck des Gases beginnt die Flamme nicht am Brenner, ein dunkler Raum ist zwischen Brenner und Flamme, der bei 2 Atm. Druck fast 4 cm hoch ist. Die Temperatur dieses dunklen Theiles ist sehr niedrig. Ein Metalldraht glüht in demselben nicht. Nähert man aber den Metalldraht in dem dunklen Flammentheil der leuchtenden Flamme

(1) Aus Ann. chim. phys. [4] **29**, 358 in Dingl. pol. J. **208**, 155.

und führt ihn dann wieder dem Brenner zu, so folgt die Flamme dem Drahte in den dunklen Theil. Diese dunkle Partie der Flamme aspirirt Luft in hohem Grade. Das Spectrum der Flamme des comprimirten Gases ist discontinuirlich, es zeigt fünf helle Linien. Bei kleiner Ausströmungsgeschwindigkeit ist das Spectrum der Flamme continuirlich. Benevides will diese Verhältnisse bei der Strafsenbeleuchtung in der Weise berücksichtigt wissen, dafs man in den Laternen auf den höchsten Stellen der Städte die Hähne weniger öffnet als in den Thalgegenden.

R. Blochmann (1) lieferte eine sehr umfangreiche Abhandlung über die *Vorgänge im Innern der nicht leuchtenden Flamme des Bunsen'schen Brenners.* Einen kurzen Auszug erlaubt die Arbeit nicht.

Die von F. M. Silber (2) erfundene und nach Ihm *Silberlicht* genannte Beleuchtungsart benutzt fette oder mineralische Oele, welche in der Lampe unterhalb der Flamme in Gas verwandelt und dann verbrannt werden.

Harze, Lacke, Firnisse.

Der „Scientific American“ bringt eine ausführliche Abhandlung über die *Abstammung und Gewinnung von Kautschuk* (3). Kautschuk wird gewonnen aus Euphorbiaceen (Hevea und Siphonia) am Amazonenstrom und Rio grande do Norte; aus Artocarpeen, zu denen verschiedene Spielarten der Ulé-Bäume (Castilloa elastica u. s. w.), die sich vom Golf von Mexiko bis Guayaquil finden, und eine Reihe von Feigenbäumen (Ficus elastica u. s. w.) gehören, welche in Indien, Java und Nord-Australien vorkommen; aus Apocyneen, welche durch die Han-

(1) Ann. Chem. Pharm. **168**, 295. — (2) Deutsche Industrieztg. 1873, Nr. 17 in Dingl. pol. J. **209**, 79. — (3) Scientif. American vom 6. Sept. 1873 in Dingl. pol. J. **210**, 310.

cornia in Südbrasilien, die Landolphia im äquatorialen Afrika, die Vahea in Madagaskar und die Urceola in Malakka und Borneo repräsentirt werden. — Para-Kautschuk ist die beste Kautschuksorte. Sie wird in Brasilien in der Zeit von August bis Februar gewonnen. Der aus den Bäumen abgezapfte Saft hat die Consistenz von Rahm, er gerinnt bald durch die Absonderung des Kautschuk in Form eines Gerinnsels, das in einer molkenartigen Flüssigkeit suspendirt bleibt. Para-Kautschuk kommt als „Biscuits" (flache, taschenartige Stücke), „bottels" (auf Flaschen getrocknet), „nigger heads" (massive Kugeln), endlich in losen unförmlichen Stücken in den Handel. Ihm sehr nahe an Güte ist „Ceará-Scrap", ein auch aus Hevea in französisch Guiana, Venezuela und dem östlichen Peru gewonnenes Product. — Kautschuk zweiter Qualität wird von den Ulé-Bäumen geliefert, die in Centralamerika und dem westlichen Südamerika vorkommen. Im April geben die Bäume die beste Milch. Ein Baum von 18 Zoll Durchmesser kann 50 Pfund Kautschuk geben. Man bringt die Milch durch Zusatz von Pflanzensäften zum Gerinnen und prefst das Gerinnsel in Kuchen (tortillas oder meros) oder Kugeln (cabezzas). Die beste Sorte dieser Qualität bilden die „bolas", welche durch Verdampfen der Milch in Baumeinschnitten entstehen. — Carthagena-Kautschuk stammt aus Neugranada, enthält oft Gummi und ist dadurch theerig. Unter dem Namen westindischer Kautschuk kommt die beste centralamerikanische Waare in den Handel in Form von Blöcken, die aus einzelnen Platten zusammengeprefst sind. — Guatemala-Kautschuk ist die schlechteste Sorte, sie kommt in Form von Blöcken, wie der westindische in den Handel, ist aber theerig. — Guayaquil-Kautschuk ist in seinen besten Sorten weifs, in schlechteren aber schwarz, schwammig, mit einer widerwärtigen, die Arbeiter gefährdenden Flüssigkeit imprägnirt. — Ficus elastica ist der Hauptkautschukbaum in Asien, neben ihm ist noch eine Kletterpflanze, Urceola elastica zur Kautschukgewinnung benutzt. Man schneidet die Stämme dieser Pflanze in Stücke und treibt aus diesen den Saft aus durch Erhitzen an einem Ende. „Borneo-Kautschuk" heifst das so gewonnene Product. Während Borneo-

Kautschuk nur geringen Werth besitzt, erhält man auf Madagaskar aus ähnlicher Quelle ein vorzügliches, dem Para-Kautschuk nahestehendes Präparat. Aus dem äquatorialen Afrika, von Gaboon, Congo, Angola, Benguela, Zambesi kommt eine Waare, welche durch mangelhafte Gewinnung sehr im Werthe reducirt ist. — Schlieſslich wird darauf aufmerksam gemacht, daſs wegen der leichtsinnigen Behandlung der Bäume durch die Eingebornen in vielen Gegenden die Kautschukproduction rasch abnimmt und Grund zu Sorge für die Zukunft vorhanden ist.

R. Hasenclever (1) fand in *Kautschukfabrikaten* 40 bis 50 Proc. mineralische Bestandtheile. Auch wird Kautschuk in neuerer Zeit durch Beimengung von Kork oder Sägespänen verfälscht, so daſs das bisherige Kriterium, guter Kautschuk solle ein spec. Gew. von 0·985 besitzen und auf Wasser schwimmen, nicht mehr zuverlässig erscheine.

G. Dal Sie (2) fand in der Asche von *rothen Gummiröhren* reichliche Mengen von Schwefelantimon. Der Aschengehalt der Röhren betrug 8 Proc.

Aug. Morell (3) setzt *Weingeistfirnissen*, damit sie auf Metallflächen gut haften, 0·5 Proc. krystallinischer Borsäure zu.

C. Puscher (4) verwendet eine Lösung von *Thonerdeseife* in Terpentinöl als Lack. Der durch Alaun aus der Lösung einer guten Kernseife in Wasser erzeugte Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, durch Erhitzen entwässert und die so erhaltene Seife in Terpentinöl gelöst. Der Ueberzug von diesem Lack trocknet bei gewöhnlicher Temperatur schwer, leicht aber bei 50° C. Der Lack zeichnet sich vor anderen aus durch seine Widerstandskraft gegen hohen Temperaturen.

Die „Musterzeitung“ empfiehlt (5) folgendes Verfahren, um *Oelfarben und Lacke schnell trocknend* zu machen. Man bringt 80 bis 100 Th. Wasser, 12 Th. Schellack und 4 Th. Borax in

(1) Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ingen. **16**, 787 in Dingl. pol. J. **207**, 174. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 757: Gazz. chim. ital. 1873, 84. — (3) Aus Hager's pharm. Centralhalle 1873, 58 in Dingl. pol. J. **208**, 79. — (4) Dingl. pol. J. **207**, 173. — (5) Dingl. pol. J. **207**, 343.

einen kupfernen Kessel zusammen und erhitzt unter Umrühren, bis Alles eine gleichmäfsige Masse geworden ist. Nach dem Erkalten wird das Gemisch in Flaschen aufbewahrt. Diese Flüssigkeit kann schon für sich als Lack benutzt werden, ertheilt aber Oelfarben und Lacken die Eigenschaft sehr schnell zu trocknen. Oelfarben müssen, damit das Trocknen nicht zu rasch eintritt, mit Leinölfirnifs oder Terpentinöl versetzt werden. Man darf immer nur so viel Oelfarbe mit der obigen, für sich lange haltbaren Flüssigkeit mischen, als man gleich gebrauchen will. Wie Oelfarben verhalten sich auch langsam trocknende Firnisse zu der Schellacklösung.

Fr. Goppelsroeder (1) bespricht Pettenkofer's Methode der *Regenerirung von Oelgemälden.*

A. Hughes (2) giebt folgende Vorschrift für die Herstellung von *Mattlack,* d. h. einem Lack, der zu einer nicht glänzenden, sondern matten durchsichtigten Schicht eintrocknet, wie er z. B. für das Ueberziehen von negativen Photographien angewandt wird: 10 g Canadabalsam und 40 g Sandarak werden in 560 g Aether gelöst und der Lösung 240 g Benzol zugesetzt.

In der Zeitschrift „Kunst und Gewerbe" (3) wird die in Holland betriebene Fabrikation imitirter *japanesischer Lackwaaren* geschildert. Es sei nur erwähnt, dafs zu dem Lack die härtesten Sorten von Copal (Zanzibarcopal) benutzt werden. Die Herstellung des Lackes ist noch Geheimnifs.

Niedlig (4) stellt *Polirwachs* her, indem Er 8 Th. weifses Wachs, 2 Th. Colophonium und $^1/_2$ Th. venetian. Terpentin über gelindem Feuer zusammenschmilzt und das Gemisch noch warm mit 6 Th. reinem Terpentinöl anrührt. Nach 24 Stunden ist das Gemisch zu einer butterartigen Masse erstarrt. Die Möbeln, welche mit diesem Wachs polirt werden sollen, müssen sorgfältig mit Seifenwasser abgewaschen sein. Man trägt nach dem Trocknen der Fläche die Masse in dünner Schicht auf,

(1) Monit. scientif. [3] **3**, 700. — (2) Photogr. News in Dingl. pol. J. **208**, 465. — (3) Dingl. pol. J. **210**, 159. — (4) Wiederhold's Gewerbeblätter 1872 in Dingl. pol. J. **207**, 174.

läfst 1/4 bis 1/2 Stunde diese Schicht trocknen und reibt dann mit einem reinen Lappen nach.

Unter der Bezeichnung *Frictionssiegellack* (1) bringt H. van der Moolens (Geldern) Zündhölzer in den Handel, bei der die Zündmasse auf einem das eine Ende des Hölzchens umgebenden Siegellackcylinder sich befindet. Beim Reiben der Hölzer wird durch die Zündmasse der Siegellack zur Entzündung und zum Schmelzen gebracht, so dafs man mit diesen Hölzern ohne Weiteres siegeln kann.

Pflanzen- und Thierfaser, Färberei.

Hatzfeld (2) schlägt vor, *Holz zu conserviren* durch Tränken desselben mit Gerbsäurelösung und nachherige Behandlung des Holzes mit holzessigsaurem Eisen.

H. Treutlen (3) präservirt *Holzschwellen*, indem Er sie zuerst langsam trocknet und dann heifs in ein ebenfalls erhitztes Gemisch von Steinkohlentheer, Asphalt und Schwefel eintaucht. Unter Druck wird diese Flüssigkeit in das Holz getrieben. Nachdem die Schwellen gehörig imprägnirt sind, bedeckt man sie mit aufgestreutem Sand, Asche von Mineralbrennmaterialien oder ähnlichen Stoffen. Die eisernen Bolzen, mit denen die Schienen auf diesen Schwellen befestigt werden, müssen, ehe sie angewandt werden, in warmen Steinkohlentheer eingetaucht werden. — Derselbe (4) macht darauf aufmerksam, dafs Holz durch öfteres Bestreichen oder längeres Lagern in Leinölfirnifs, Trocknen und nachheriges Ueberziehen mit einem Oelfarbenanstriche gut converirt werde.

V. E. Keegan (5) isolirt die Holzfasern zum Zweck der *Papierfabrikation aus Holz* in der Weise, dafs Er das Holz in

(1) Dingl. pol. J. **210**, 480. — (2) Dingl. pol. J. **210**, 77. — (3) Dingl. pol. J. **207**, 514. — (4) Dingl. pol. J. **207**, 515. — (5) Dingl. pol. J. **208**, 316.

Stücken von etwa 6 bis 12 Zoll Länge und 1/2 Zoll Dicke in der Kälte mit einer Lösung von Aetznatron (20° B.) imprägnirt, die unter einer Pressung von 50 Pfund pro Quadratzoll 1/2 Stunde lang in das Holz gedrückt wird. Nachdem die überschüssige Lauge abgelassen ist, erhitzt man in dicht geschlossenen Gefäſsen, die mit einem Dampfmantel umgeben sind, die imprägnirten Holzstücke durch überhitzten Dampf 2 Stunden lang auf etwa 300° F. (148·5° C.). Die zwischen den Holzzellen liegenden Substanzen können nun durch Waschen mit Wasser entfernt, die isolirten Holzfasern aber in gewöhnlicher mechanischer Weise auf Papier verarbeitet werden. Statt der Aetznatronlauge können noch andere alkalische oder saure Flüssigkeiten in Anwendung kommen.

F. Mohr (1) macht darauf aufmerksam, daſs der Vorzug von *schwedischem Filtrirpapier* vor deutschen ähnlichen Fabrikaten auf einem durch nichts begründeten Vorurtheile beruhe. Auch das jetzt im Handel vorkommende schwedische Papier sei aus Leinenlumpen unter Anwendung von Chlorbleiche fabricirt.

Eug. Dietrich (2) (in Helfenberg bei Dresden) stellt *giftfreies Fliegenpapier* her, indem Er Flieſspapier mit einem Absud von Quassiaholz tränkt. Aus 1 Pfund Quassiaholz wird durch Auskochen zuerst mit 5 Pfund und sodann noch ein Mal mit 2 Pfund Wasser ein Extract gewonnen, dessen Menge im ersten Falle 2, bei der letzten Abkochung 1 Pfund beträgt. In die abgeseihten vereinigten Flüssigkeiten bringt man 0·5 bis 0·75 Pfund Zucker ehe man das Papier eintaucht.

R. Jacobsen (3) stellt *wasserdichtes Seidenpapier* her, indem Er Seidenpapier auf einer wässerigen Lösung von Schellack in Borax schwimmen läſst, dann an der Luft trocknet und glättet. Der Lösung können Anilinfarben zugesetzt und dadurch Papier in den verschiedensten Nuancen erhalten werden.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 148; Dingl. pol. J. **210**, 237. — (2) Industrieblätter 1873, 322 in Dingl. pol. J. **210**, 239. — (3) Aus E. Jacobsen's chem.-techn. Repert. in Dingl. pol. J. **210**, 400.

In einem Artikel über die Darstellung und die Eigenschaften des *vegetabilischen Pergaments* (1) wird angegeben, dafs man dasselbe jetzt in der Weise fabricirt, dafs man umgeleimtes Papier ohne Ende zuerst durch Schwefelsäure (1 kg concentrirte Säure mit 125 g Wasser verdünnt) zieht, dasselbe dann durch ein Gefäfs mit Wasser, darauf durch ein solches mit Ammoniak, nochmals durch Wasser treten läfst und schliefslich durch polirte, mit Dampf geheizte Cylinder trocknet.

Regenerirbares Durchzeichenpapier stellt C. Puscher (2) her, indem Er Papier mit einem Gemisch von Ricinusöl und Alkohol tränkt und den Alkohol verdunsten läfst. Soll das Papier wieder undurchsichtig gemacht werden, braucht man dasselbe nur mit Alkohol auszuwaschen.

R. Schlesinger veröffentlicht eine Anleitung zur *mikroskopischen Untersuchung der Gespinnstfasern.* (1873, Zürich bei Orell, Füfsli und Comp.) Nach einer Einleitung, in welcher der Gebrauch des Mikroskops so wie der chemischen Hülfsmittel besprochen wird, giebt Schlesinger die Mittel an, um die Rohfasern für sich, so wie in einfachen ungefärbten und gefärbten Geweben und in Shoddywolle zu erkennen. Das durch Tabellen und recht gute Zeichnungen unterstützte Werk wird in einem Vorwort von E. Kopp warm empfohlen.

Guérin Méneville (3) glaubt durch Versuche mit Seidenraupeneiern zu dem Ausspruche berechtigt zu sein, dafs die *Krankheit der Seidenraupen* nur eine Entartung wäre, die in bestimmten Gegenden aufträte, in anderen nicht. Wenn man inficirte Eier in diese gesunden Regionen bringt, erkranken die aus den Eiern erhaltenen Raupen nicht und eine so gekräftigte Generation gedeiht nun auch in den Gegenden, in denen die Krankheit herrscht. — Guisquet (4) kritisirt die Beobachtungen von Guérin Méneville und vertheidigt dessen Ansichten gegenüber die Vorschläge von Pasteur.

(1) Monit. scientif. [3] **3**, 828. — (2) Dingl. pol. J. **207**, 86. — (3) Compt. rend. **76**, 455. — (4) Compt. rend. **76**, 788.

J e a n (1) spricht gegen die Anwendung von *Schwefelkohlenstoff zur Entfettung der Wolle.* Auch in der Kälte entzieht der Schwefelkohlenstoff allerdings der Wolle das Fett sehr leicht, aber es ist sehr schwer und nur mit grofsen Verlusten möglich, der Wolle durch einen kalten Luftstrom allen Schwefelkohlenstoff zu entziehen. Wärme, heifser Wind, ist aber entschieden zu vermeiden, wenn man die Weichheit der Wolle und ihre weifse Farbe erhalten will. J e a n ist deshalb der Ansicht, dafs Benzin in diesem Falle dem Schwefelkohlenstoff entschieden vorzuziehen sei.

R e i m a n n's Färberzeitung giebt Vorschriften zum *Bleichen der Wolle* (2). Auf je 100 kg Wolle werden 5 kg saures Natriumsulfit in Wasser gelöst und der Lösung 2 kg Salzsäure zugesetzt. Oder man besprengt die Wolle mit der Lösung der genannten Salzmenge in 100 l Wasser und bringt sie dann in ein Bad, welches die Salzsäure enthält.

R. S c h l e s i n g e r (3) giebt Methoden an zur mikroskopischen Untersuchung der *Shoddywolle*, eines Fabrikates, das bekanntlich aus alter gebrauchter und frischer Wolle, aus Baumwolle, Leinen, Seide u. s. w. gemischt ist. Schon bei Benutzung einer 100 bis 150fachen Vergröfserung kann man unter dem Mikroskop die verschiedenen Fasern erkennen, man kann noch durch Kupferoxydammoniak Seide und Baumwolle rasch, Leinen langsam zerstören und so die Wolle isoliren, man kann durch concentrirte Schwefelsäure die Wolle zerstören. Der Wollfaden ist dann besonders zu beachten. Der alte und neue Faden sind schon in der Regel durch ihre Färbung von einander zu unterscheiden. Sodann ist der Wollfaden in der Shoddywolle niemals ganz gleichmäfsig dick. Die frischen Wollhaare geben Fäden von constantem Durchmesser, durch die Beimischung von

(1) Monit. de la Teinture in Bull. soc. chim. [2] **20**, 822; Dingl. pol. J. **210**, 479; vgl. Jahresber. f. 1872, 1064. — (2) R e i m a n n's Färberzeitung 1873, Nr. 31 in Dingl. pol. J. **210**, 156. — (3) Dingl. pol. J. **207**, 414 aus mikroskopische Untersuchung der Gespinnstfasern von R. S c h l e s i n g e r (1873, Zürich).

abgenutzter Wolle aber wird in den Fäden ein Wechsel von verschiedener Dicke bedingt. Alte Wolle wird von ätzenden Alkalien viel schneller zerstört, als frische. Quantitativ lassen sich die Bestandtheile der Shoddywolle bestimmen, indem man durch Kochen mit Natronlauge die thierische Faser zerstört, die vegetabilische nach dem Auswaschen und Trocknen wiegt. Wolle und Seide sollen durch concentrirte Schwefelsäure getrennt werden, in welcher letztere leichter löslich ist, als erstere. Mikroskopisch soll man bei 20 bis 50 facher Vergrößerung bei möglichst grofsem Gesichtsfeld die Anzahl der verschiedenen vertretenen Fäden der einzelnen Fasergattungen bestimmen.

Ch. Heinzerling und Al. G. Baeyer (1) sollen eine Methode erfunden haben, um aus halbwollenen oder halbseidenen Stoffen *Wolle* und *Seide* zu isoliren. Die Methode wird nicht näher beschrieben, sie soll aber billigere und günstigere Resultate geben als die jetzt übliche Behandlung halbwollener Stoffe mit Schwefelsäure (gasförmige Salzsäure wird wohl mehr angewandt zur Zerstörung der der animalischen Faser beigemischten vegetabilischen Substanz!).

Zur *Beschleunigung des Bleichens* (2) wendet man jetzt Bäder an, in denen zugleich Chlor und Alkalien enthalten sind. Nach einem Verfahren taucht man die gewaschenen Stoffe zuerst in eine Lösung von 2·5 bis 3·3 kg Chlorkalk in 100 l Wasser, nach 6 bis 12 Stunden wäscht man die Stoffe mit Wasser (bei harten Fasern benutzt man statt Wasser eine Lösung von 3 kg Schwefelsäure in 100 l Wasser), kocht sodann in einer Lösung von 650 g Soda in 100 l Wasser, wäscht wieder und läfst schliefslich die Gewebe 4 bis 6 Stunden in einem Bade, welches 2·5 bis 3·5 kg Chlorkalk und 700 g Soda in 100 l Wasser enthält. — Nach anderen Vorschriften wendet man Lösungen zum Bleichen an, welche 5 Proc. freies Alkali enthalten für Leinen, Hanf, Baumwolle, 25 Proc. freies Alkali

(1) Aus „deutsch. Industriestg.“ in Dingl. pol. J. **209**, 316 u. 317. — (2) Monit. de la Teinture in Bull. soc. chim. [2] **20**, 322; Dingl. pol. J. **210**, 480.

für Jute oder ähnliche schwer zu bleichende Fasern. Man erhält diese Bäder einfach durch unvollständiges Sättigen von Alkalilösungen mit Chlor, oder durch Zersetzung von Chlorkalk mit überschüssigem Alkalicarbonat.

Th. Schuchardt (1) macht darauf aufmerksam, dafs das *Natriumdisulfit als Antichlor* vor dem Natriumhyposulfit grofse Vorzüge habe. Letzteres Salz lagert auf den Geweben Schwefel in sehr fein vertheiltem Zustande ab, der sich in der Faser bis zu Schwefelsäure oxydirt und die Festigkeit der Gewebe in Frage stellt. Dieser Fehler kann auch durch Anwendung des neutralen Natriumsulfits umgangen werden, jedenfalls ist aber durch seinen gröfseren Wirkungswerth und deshalb relativ geringeren Preis das Disulfit vorzuziehen.

Hager (2) schlägt als *Feuerschutz von Geweben* ein Gemisch von 2 Thl. Ammoniummagnesiumphosphat, 1 Thl. Natriumwolframat und 6 Thl. Weizenstärke vor. Das Pulver wird mit etwa der doppelten Menge Wasser kalt angerührt, dann das Gemisch in so viel siedendes Wasser gegossen, dafs eine schleimige Flüssigkeit entsteht, in welche die Gewebe eingetaucht werden.

Arm. Müller (3) schlägt ein Substitut für die gewöhnliche *Oelbeize der Türkischrothfärbereien* vor. Er geht von der Ansicht aus, dafs die zum Ausfärben in der Krappflotte fertige Baumwollenfaser Alaun, Gerbstoff und eine Substanz enthalte, die Er „Oelleder“ nennt und die sich aus Leim, Albumin u. s. w. durch die Wirkung von Alaun, Gerbstoff, Oel bilde. Um diese letzte Substanz erzeugen zu können, mufs der Beize die nöthige Menge von Leim zugesetzt werden. Da aber das Oel bei der Rothfärberei oxydirt werden mufs, ist es zweckmäfsig, der Beize direct ein Oxydationsmittel zuzufügen. Als solches, schon in der Kälte wirkendes hat sich das Hypochlorit eines Alkalimetalles bewährt. Müller stellt deshalb zunächst eine Emulsion

(1) Aus Böttger's pol. Notizbl. 1878, Nr. 12 in Dingl. pol. J. **209**, 154. — (2) Pharm. Centralhalle in Dingl. pol. J. **210**, 157. — (3) Chem. Centr. 1873, 587; Dingl. pol. J. **210**, 236.

von Olivenöl in einer Leimlösung her, setzt dem Gemisch darauf ein Alkalihypochlorit zu, läßt die Masse höchstens 2 bis 4 Stunden stehen, beizt, trocknet bei gewöhnlicher Temperatur, giebt ein Lauterbad, wäscht, alaunirt, kreidelt, schmackirt und färbt endlich aus.

E. Coëz u. Comp. (1) in St. Denis bei Paris fabriciren jetzt *Sumachextract*, welches durch E. Javal frères u. Comp. von Hamburg aus zum Preise von 16 Thal. pro Centner in den Handel kommt. Das Sumachextract, im Vacuumapparat bis zur dicken Syrupconsistenz eingedampft, soll sich sehr gut halten, namentlich nicht die Säuerung zeigen, welche ein Absud von Sumachblättern in kurzer Zeit erhält.

Fr. Oltmanns (2) stellt Lösungen von *dialysirtem Eisenoxyd* her, welche 6 bis 7 Proc. Eisenoxyd enthalten als Beizen für Färbereien.

A. Kielmeyer (3) bespricht die Wichtigkeit des *holzsauren Eisens* für Druckereien. Das Eisenoxydulacetat, welches man früher durch Wechselwirkung von Eisenvitriol und Bleiacetat gewann, war sehr wenig beständig und eignete sich sehr schlecht zum Alizarinviolett. Die Verwendung von Holzessig für die Darstellung des Eisensalzes liefert einmal ein Salz, in welchem das Eisen dauernd als Oxydul vorhanden ist, sodann aber ist es auch möglich auf diesem Wege eine Lösung von constanter Zusammensetzung zu erzeugen, ein Punkt, der für constante Nuancen von großer Bedeutung ist. Die Lösungen von holzsaurem Eisen kommen in den Handel in der Concentration von 10 bis 20° B. Die concentrirten Laugen gehen in die Wollfärbereien, die weniger concentrirten finden in dem Baumwollendruck Anwendung. Die Aräometerprobe allein reicht aber nicht aus zur Beurtheilung der Lösung, die theerigen Substanzen beeinflussen das spec. Gewicht in hohem Grade. Kielmeyer bestimmt deshalb den Gehalt der Lösungen an

(1) Reimann's Färberztg. 1878, Nr. 34 in Dingl. pol. J. **210**, 316. — (2) Aus Reimann's Färberztg. in Dingl. pol. J. **209**, 464. — (3) Dingl. pol. J. **208**, 439.

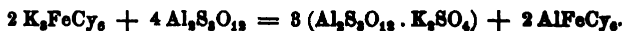
Eisenoxydul direct, indem Er etwa 10 g der Lauge zur Trockne verdampft, den Rückstand wiederholt mit Salpetersäure abraucht und aus dem so erhaltenen Eisenoxyd auf Eisenoxydul rechnet. Im Mittel enthielten die untersuchten Proben 5 Proc. Eisenoxydul (11° B.). Die schlechteste Lauge zeigte bei 13° B. nur 3·9 Proc. Eisenoxydul.

E. Schlumberger (1) schlägt vor, das leicht durch Auskrystallisiren in den Druckfarben störende *Kali durch Alaunbildung zu beseitigen*. Er wendet dazu Aluminiumsulfat an und will dadurch Kaliumchlorat oder Kaliumeisencyanid zersetzen. Kaliumchlorat (100 g in 250 g heifsen Wassers gelöst und die Lösung auf 80° C. erkaltet) und Aluminiumsulfat (362 g in 181 g Wasser gelöst und die Lösung auf 60° C. abgekühlt) wirken bei der Vereinigung auf einander ein nach der Gleichung:



$$6\,KClO_3 + 4\,Al_2S_3O_{12} = 3\,[Al_2S_3O_{12}\,.\,K_2SO_4] + Al_2Cl_6O_{18}.$$

Die von dem abgeschiedenen Alaun abfiltrirte Lösung des Aluminiumchlorats hat ein spec. Gewicht von 1·18 (22° B.), ist stark sauer, zersetzt sich beim Erhitzen wie freie Chlorsäure, löst Carbonate unter Aufbrausen und ist im Stande basisches Aluminiumsulfat (Thonerdegallerte der Kattundruckerei) zu lösen. Mit diesem basischen Salz gesättigt wirkt die Lösung weniger sauer, zersetzt die blaue Farbe des Indigo nicht, liefert beim Erhitzen keine Zersetzungsproducte der Chlorsäure. Aluminium scheint demnach mit Chlorsäure ähnliche Salze zu bilden, wie mit Essigsäure. Nach Crum enthält das gewöhnliche Acetat auf Al_2O_3 nicht 6, sondern 8 Mol. $C_2H_4O_2$, ist also auch sauer. 100 g Kaliumeisencyanid in 200 g Wasser gelöst und die Lösung auf gewöhnliche Temperatur erkaltet mit 480 g Aluminiumsulfat in 240 g Wasser gelöst und die Lösung auf 60° abgekühlt, vereinigt, liefert Alaun und Aluminiumeisencyanid nach der Gleichung:



$$2\,K_3FeCy_6 + 4\,Al_2S_3O_{12} = 3\,(Al_2S_3O_{12}\,.\,K_2SO_4) + 2\,AlFeCy_6.$$

(1) Dingl. pol. J. 207, 63; Monit. scientif. [3] 2, 160.

Die vom abgeschiedenen Alaun abfiltrirte Lösung von Aluminiumeisencyanid ist braungelb, besitzt das spec. Gew. 1·165 (21° B.) und verhält sich in chemischer Beziehung ganz analog der oben erwähnten Lösung von Aluminiumchlorat. Bei Einwirkung des Lichtes lagert die Lösung einen blauen Niederschlag ab.

E. Kopp (1) berichtet über die Zusammensetzung von *chemischer Kohle für Zeugdruckereien*. Camille Köchlin behandelt Kienrufs, um ihn mit Wasser benetzbar zu machen, mit concentrirter Schwefelsäure. Nach 24 stündiger Wirkung der Kohle wird die Säure ausgewaschen. Kopp untersuchte zwei Mal in dieser Weise behandelte Kohle. Bei 115 bis 120° C. getrocknet enthielt sie 80·25 Proc. Kohlenstoff, 1·75 Wasserstoff, 14·12 Sauerstoff und 3·88 Asche. Wasserstoff und Sauerstoff sind fast genau in dem Verhältnifs vorhanden, in welchem sie Wasser bilden. Die Kohle wird von Salpetersäure lebhaft angegriffen. Nach 12 stündiger Wirkung von rauchender Salpetersäure hinterblieb noch angegriffene Kohle, in die Lösung und das Waschwasser aber ging aufser Gyps eine diese Flüssigkeiten stark färbende amorphe, sauer reagirende Substanz. Der von Salpetersäure nicht gelöste Rest geht zum Theil in Lösung bei Behandlung mit Natronlauge. Nach dieser Behandlung hinterbleibt die Kohle in gallertartigem Zustande, die weder durch Decantiren noch durch Filtriren zu reinigen ist, da sie sich nicht absetzt aus den Flüssigkeiten und die Filterporen sofort verstopft.

C. Kraus (2) macht darauf aufmerksam, dafs das sogenannte *Antimonblau* (3) auch ohne Anwesenheit von Antimonchlorid durch alleinige Wirkung von Salzsäure auf gelbes Blutlaugensalz erhalten werden könnte. Gegenwart von Antimon oder von Quecksilber hat nur Einflufs auf die raschere Entstehung des blauen Niederschlags schon in der Kälte. Mit

(1) Bull. Soc. industr. de Mulhouse **42**, 858; Dingl. pol. J. **207**, 76. — (2) Dingl. pol. J. **209**, 28; Monit. scientif. [3] **2**, 1095. — (3) Jahresber. f. 1872, 1067.

Salzsäure allein entsteht der blaue Körper erst in der Siedhitze. Durch anhaltende Einwirkung von siedender Salzsäure wird der Farbstoff zersetzt unter Bildung von Eisenchlorid, Alkalien zerstören ihn augenblicklich. Antimon ist in der Farbe nicht enthalten, der Name Antimonblau kommt ihr also durchaus nicht zu.

P. Schützenberger und de Lalande (1) gründen auf der Thatsache, dafs *Indigo* in alkalischer Lösung durch Natriumhydrosulfit rasch zu Indigweifs reducirt wird, ein neues Verfahren zum Färben und Drucken mit diesem Farbstoffe. In eine Lösung von Natriumdisulfit von 30 bis 35° B. bringt man in einem geschlossenen Gefäfse gewundene Streifen von Zinkblech oder granulirtes Zink, welches ungefähr ein Viertel des Gefäfses zu füllen vermag, aber doch durch die ganze Flüssigkeitsmenge vertheilt ist. Nach etwa einer Stunde giefst man die Lösung zu überschüssiger Kalkmilch, welche das gelöste Zink fällt. Die so erhaltene filtrirte Lösung von Natriumhydrosulfit bringt man mit gemahlenem Indigo und so viel Kalk oder Natron zusammen, dafs das entstehende Indigweifs gelöst werden kann. Die in dieser Weise hergestellte Küpe wird zum Färben von Baumwolle kalt, zum Färben von Wolle schwach erwärmt benutzt. Zum Drucken verwendet man die oben beschriebene Lösung von Indigweifs, indem man sie mit Gummi verdickt und einen Ueberschufs von Natriumhydrosulfit zufügt. Man kann mit dieser Farbe an der Luft mit gewöhnlichen Maschinen drucken, der vorhandene Ueberschufs von Hydrosulfit verhindert die Oxydation des Indigweifs. Nach dem Drucken hängt man die Stoffe 12 bis 24 Stunden an die Luft und wenn dadurch die Farbe hervorgerufen ist, wäscht man schliefslich mit Seife. Man soll nach diesem Verfahren 50 bis 60 Proc. an Indigo im Vergleich mit den alten Methoden sparen.

Die schon früher (2) erwähnte, von E. Waller zusammengestellte Tabelle, in welcher die chemischen Bezeichnungen, die

(1) Bull. soc. chim. [2] **20**, 7; Pol. Centr. 1873, 1088; Dingl. pol. J. **209**, 446; Monit. scientif. [3] **3**, 655. — (2) Jahresber. f. 1871, 1107.

Handelsnamen und die chemischen Formeln der *Theerfarben* enthalten sind, ist auch in den Chemical News (1) abgedruckt.

Dingl. pol. J. (2) bringt geschichtliche und handelsstatistische Notizen über die Fabrikation von *Anilinfarben* und von *künstlichem Alizarin.* Die Notizen sind der Einleitung zu Gruppe III des deutschen Kataloges für die Wiener Weltausstellung entnommen.

E. Kopp (3) lieferte einen Bericht über die *Anilinfarben auf der Wiener Ausstellung (1873).* Er schilderte die Fortschritte in der Fabrikation dieser Farbstoffe seit der Pariser Ausstellung im Jahre 1867.

E. Ferrière (4) stellt *Anilinroth* dar, indem Er zu einer Lösung von essigsaurem Anilin gewässertes Kupferoxydammoniak zusetzt und dann mit Schwefelsäure sättigt. Nach dem Eindampfen läfst die Lösung Ammoniumsulfat auskrystallisiren und kann nach dem Filtriren zum Färben benutzt werden.

E. C. Nicholson (5) gewinnt *Anilinroth*, indem Er auf 3 Th. käufliches Anilin 1 Th. Salpetersäure (1·42 spec. Gew.) und 1 Th. Salzsäure (1·16 spec. Gew.) andauernd bei einer Temperatur von 180 bis 200° C. einwirken läfst.

F. Hamel (6) erzeugt *Anilinroth,* indem Er 25 bis 30 g Anilin mit einigen Tropfen Chlorschwefel in einem Kolben schüttelt, bis das Gemisch nach 5 bis 10 Minuten fest wird. Diesem Rückstande ist durch Essigsäure eine mit rother Farbe lösliche Substanz zu entziehen. Verdampft man diese Lösung zur Trockne, so hinterbleibt eine schwarze glänzende Masse, die in Essigsäure, Aether, Alkohol löslich ist. Durch Zusatz von Wasser wird aus diesen Lösungen ein grauer Farbstoff abgeschieden.

Ch. Lauth und Baubigny (7) theilen mit, dafs es Ihnen

(1) Chem. News **27**, 75. — (2) Dingl. pol. J. **209**, 286. — (3) N. Arch. ph. nat. [2] **48**, 105. — (4) Compt. rend. **76**, 646; Dingl. pol. J. **209**, 449. — (5) Deutsch. Industrieztg. 1873, 199 in Dingl. pol. J. **209**, 400. — (6) Compt. rend. **76**, 876; Dingl. pol. J. **207**, 327; Chem. News **27**, 94. — (7) Compt. rend. **76**, 1497.

gelungen sei *Anilingrün* zu erhalten durch Einwirkung von Aethern der Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder der sauren Schwefelsäureäther der Alkoholradicale auf Rosalin oder Violett de Paris. Sie ziehen den Methylsalpetersäureäther vor und lassen diesen bei Gegenwart eines Alkali oder einer alkalischen Erde auf die genannten Anilinverbindungen wirken.

Reimann's Färberzeitung macht darauf aufmerksam, dafs die Anwendung von Methylanilin zur Violettfabrikation auch bei der Darstellung von *Methylgrün* (1) dazu geführt habe, die Anwendung von Jod zu vermeiden. Statt des Jodgrüns kommt jetzt schon mehrfach die Chlorverbindung des Grün in schönen Krystallen in den Handel. Dieser Weg der Fabrikation von grünen Farben hat mehrfache Vorzüge vor dem alten. Die nach ihm erhaltene Farbe giebt gleich von Anfang an reine Farbentöne, das neue Grün ist so beständig, dafs man die Lösungen beim Färben erwärmen kann, endlich färbt das Grün Wolle direct. Jedenfalls wird der hohe Preis des Jods in Folge dieser Aenderung in der Anilinindustrie wieder fallen.

Ch. Lauth (2) beobachtete, dafs man *Wolle zum Färben mit Anilingrün* vorbereiten kann durch Behandeln derselben mit Natriumhyposulfit und einer Säure. Der dadurch abgeschiedene Schwefel verdichtet sich auf und in der Wolle und ertheilt ihr die Fähigkeit, Anilingrün aufzunehmen. Directe Versuche bewiesen, dafs nur der in Schwefelkohlenstoff nicht lösliche Antheil des Schwefels diese Wirkung äufsert. Jede andere Methode zur Imprägnirung der Wolle mit Schwefel führte zu negativen Resultaten. Es ist vortheilhaft der Lösung von Hyposulfit Alaun oder ein Zinksalz zuzusetzen. Will man durch gleichzeitige Färbung mit Pikrinsäure dem Grün einen Stich ins Gelbe ertheilen, so mufs man dem Farbebade etwas Zinkacetat zusetzen. Natriumacetat unterstützt den blauen Ton des Anilingrüns.

(1) Reimann's Färberztg. 1873, Nr. 17 in Dingl. pol. J. **208**, 466. — (2) Bull. soc. chim. [2] **19**, 401; Monit. scientif. [3] **3**, 796; Chem. News **27**, 257.

Für *Alkaliblau auf Baumwolle* (1) wird eine Beize benutzt, welche 10 Loth Tannin, 1 Loth Zinnsalz und 1 Loth Kupfervitriol (auf 10 Pfd. Baumwolle) enthält. In der Lösung behandelt man den Stoff 1 Stunde lang. Mit der abgewundenen Waare geht man sodann in das warme Färbebad, welches 2 Loth Alkaliblau in Wasser gelöst enthält. Eine Stunde läfst man den Stoff in diesem Bade; dann wird er herausgenommen, abgewunden und sofort in ein kaltes Bad mit wenig Schwefelsäure (es soll deutlich sauer schmecken) gebracht. — Der Ton wird röthlicher, wenn man dem Ausfärbebade die Säure zusetzt und nachher wäscht.

Fr. Ed. Braufs (2) hat beobachtet, dafs es möglich ist *Wolle mit Alkaliblau* (Nicholson-Blau) *walkächt* zu färben, wenn man dem zweiten (sauren) Bade etwas Zinkvitriol zusetzt. Auch das Färben mit anderen Anilinfarben soll durch Zusatz von Zinkvitriol zum Färbebade wesentlich unterstützt werden (3).

Für *Indigblau ohne Indigo* wird auf 50 Pfd. Baumwollengarn folgende Vorschrift (4) gegeben : 2 kg Weizenstärke kocht man mit 13 l Wasser und setzt nach dem Erkalten dem Kleister 600 g Kaliumchlorat, 600 g Kupferchlorid und 1·2 kg salzsaures Anilin oder 600 g Kupferchlorat und 4·5 kg Anilinöl zu. Das Garn, vorher mit Soda gekocht, gespült und getrocknet wird nun in einer Schale durch das obige Gemisch genommen, indem man zuerst auf 2 Pfd. Garn 9 l der Masse verwendet und für je 2 weitere Pfd. Garn $^1/_2$ l neue Masse anwendet. Man oxydirt die Farbe auf dem abgewundenen Garn, indem man dasselbe in einen Kasten bringt, in welchem constant feuchte 30° R. warme Luft sich befindet. Nach 20 bis 30 Stunden behandelt man das Garn mit warmem Wasser, dem etwas Malz zugesetzt wurde. Der Stärkekleister wird dadurch gelöst. Ueber Nacht läfst man dieses Bad wirken, dann bringt man

(1) Reimann's Färberztg. 1873, Nr. 7 in Dingl. pol. J. **208**, 157. — (2) Aus Reimann's Färberztg. 1873, Nr. 9 in Dingl. pol. J. **208**, 157. — (3) Vgl. Lauth, Färben mit Anilingrün, dieser Bericht S. 1116. — (4) Reimann's Färberztg. 1873, Nr. 1 u. 2 in Dingl. pol. J. **208**, 158.

das Garn auf ein Bad, welches 0·25 l Schwefelsäure enthält, schliefslich wäscht man mit Sodalösung von 2 bis 3° B. Die so erhaltene Färbung ist dunkelblau, für hellere Töne wendet man von den obigen Chemikalien nur $^2/_3$ an. — Nach einer anderen Methode löst man 375 g Kupfervitriol in einem Kleister von 1·25 kg Stärke und 15 l Wasser. In die Lösung rührt man 7 Pfd. Anilinöl ein. Nachdem diesem Gemisch noch Kaliumchlorat zugesetzt ist, nimmt man das Garn hindurch wie oben angegeben. — Um das Blau lebhaft zu machen (dasselbe aufzusetzen) behandelt man das gewaschene gefärbte Garn abwechselnd in einem Bade von 3 kg Blauholz und in einem solchen aus 500 g Zinnsalz und 500 g Eisennitrat. Zuletzt macht man das Garn weich mit einem Gemisch von Marseiller Seife und Oel.

Fr. Versmann (1) veröffentlicht Angaben über die Verwendbarkeit verschiedener *Anilinsorten für Anilinschwarz*, welche im Wesentlichen fast wörtlich mit den früher erwähnten (2) Mittheilungen von C. Hartmann übereinstimmen.

Jarosson und Müller-Pack (3) färben *Baumwolle* mit *Anilinschwarz* in folgender Weise. Man legt die Stoffe zunächst zwei Stunden lang in eine Lösung von 3 kg Eisen in 10 kg Salzsäure, die auf 2° B. mit Wasser verdünnt wurde. Man mischt sodann auf je 30 kg Stoff eine Lösung von 2·1 kg Kaliumchlorat in 30 l siedenden Wassers mit einer solchen von 3 kg Anilinöl in 5 kg Salzsäure. In dieses Gemisch legt man den mit Eisenlösung gebeizten Stoff, bis er vollständig von den Lösungen durchdrungen ist, erhitzt ihn sodann in einem geschlossenen Gefäfse zuerst 3 bis 5 Stunden auf 30, dann auf 50° R. Schliefslich wird die Waare, auf der die Bildung des Schwarz schon begonnen, durch eine verdünnte Lösung von Kaliumchromat, zuletzt durch ein Weifsbad mit Oel genommen. Nimmt man den schwarzen Stoff durch sehr verdünnte Schwe-

(1) Am. Chemist (1873) **3**, 299. — (2) Jahresber. f. 1871, 1110. — (3) Aus Reimann's Färberztg. 1873, Nr. 6 in Dingl. pol. J. **207**, 261 u. **208**, 157.

felsäure, wäscht und bringt ihn in ein schwach alkalisches Bad, so wird das Schwarz zu einem Dunkelblau.

Ch. Lauth (1) giebt folgende Vorschriften für das *Färben mit Anilinschwarz.* Das Garn oder Gewebe wird in einer Lösung von Chlormangan von 40° B. während einer Stunde gelassen, sodann in ein Sodabad von 12° B. gebracht, welches zum Sieden erhitzt ist und welches etwas Aetzkalk enthält. Die nun gewaschene Faser wird in ein schwaches lauwarmes Bad von Chlorkalk gebracht, bis Peroxyd von Mangan gebildet ist. Die Schädigung der Faser durch Soda und Chlorkalk kann auch umgangen werden, indem man das mit Chlormangan getränkte Gespinnst in eine Kammer hängt, in welcher Luft und Ammoniak vorhanden ist. Auch hier wird das Manganoxydulhydrat rasch oxydirt. Das so gebeizte Garn kommt nun in eine saure Lösung eines Anilinsalzes. Auf 50 g Anilin wendet man 150 g Schwefelsäure an und verdünnt die Lösung so, daſs 1 l derselben 10 bis 20 g Anilin enthält. In dieser kalten Lösung läſst man das Garn etwa eine Stunde. Wenn das Schwarz gehörig entwickelt ist, wäscht man mit Wasser, schlieſslich mit Seife oder Sodalösung, um jede Spur von Säure zu beseitigen. Um das Schwarz möglichst tief und glänzend erscheinen zu lassen, wird das Garn in einer Lösung behandelt, welche im Liter je 1 g Kaliumchlorat, Kupfersalz und Salmiak enthält. — Die Färbung ist etwas verschieden je nach der Natur des angewandten Anilins. Reines Anilin liefert ein schönes, intensives Schwarz, Toluidin erzeugt ein Blaugrau, Methylanilin liefert Violettschwarz, endlich Naphtylamin Violettbraun.

C. F. Brandt (2) schlägt vor, bei der Erzeugung von *Anilinschwarz* das chlorsaure Anilin zu benutzen und das Schwarz immer aus einem Gemisch zu erzeugen, welches Ueberschuſs der Basis, nie einen Ueberschuſs der Säure enthält. Im letzten

(1) Bull. soc. chim. [2] **19**, 437; Chem. News **27**, 275; Monit. scientif. [3] **3**, 794; Dingl. pol. J. **210**, 156. — (2) Dingl. pol. J. **207**, 70; Monit. scientif. [3] **3**, 243.

Falle erhielte man ein Schwarz, welches gegen Chlor sehr wenig ächt sei. Nach Brandt soll jedes Anilinschwarz aus zwei Farben gemischt sein, einer sehr ächten aber nicht schönen (braunschwarz), welche durch Zersetzung des chlorsauren Anilins erzeugt ist, und einer zweiten, leider nicht sehr ächten aber sehr schönen (tiefblauviolett), welche durch Oxydation des Anilinsalzes sich bildet. Diese beiden verschiedenen Farben sollen im Anilinschwarz vorkommen, gleichgültig ob man reines Anilin oder ein solches verwendet, welches Toluidin, resp. Pseudotoluidin enthält.

Um eine Färbung der als Unterlage für die mit Anilinschwarz zu bedruckenden Baumwollengewebe benutzten ungebleichten Stoffe (sogenannter Mitläufer) zu vermeiden, beizt A. Kielmeyer (1) dieselben mit *Natronaluminat*, indem Er sie zwei Mal durch eine Lösung von Thonerdenatron von 4 bis 5° B. nimmt, darauf die Gewebe aufgerollt liegen läfst, damit sie gleichmäfsig gebeizt werden, endlich trocknet. Etwa durch das bedruckte Gewebe auf die so vorbereitete Unterlage durchdringendes Anilinschwarzgemisch wird auf dem Mitläufer durch die alkalische Reaction der Beize an der Entwickelung des Schwarz verhindert. Ja diese Wirkung der gebeizten Unterlage überträgt sich sogar auf die untere Seite des bedruckten Gewebes. Nur auf der Oberfläche des letzteren kommt das volle Schwarz zu Stande, die untere Seite der Fäden wird durch die Beizung der Unterlage vor der schädlichen Einwirkung der sauren Anilinschwarzmischung geschützt, das bedruckte Gewebe dadurch haltbarer.

Da Anilinfarben durch Zinkstaub weggeätzt werden, Xanthin jedoch nicht, so wendet man folgende Methode an, um *Gelb auf rothgefärbtem Wollengarn* (2) zu erzeugen : 40 g Xanthin löst man in 500 g Wasser; andererseits löst man in 500 g Wasser 30 g saures Natriumsulfit und rührt in diese Lösung 250 g Zink-

(1) Dingl. pol. J. **208**, 208. — (2) Reimann's Färberztg. 1873, Nr. 10 in Dingl. pol. J. **208**, 238.

staub. Beide Lösungen werden mit einander gemischt, mit dem Gemisch gedruckt und schliefslich gedämpft.

S. Austerlitz (1) macht den Vorschlag, die *Beizung der vegetabilischen Faser für Färbung mit Anilinfarben* nicht allein mit Tannin vorzunehmen, sondern die mit Tannin behandelten Stoffe noch durch eine Leimlösung zu nehmen. Die auf der Faser niedergeschlagene Verbindung von Tannin und Leim wirkt energischer auf die Anilinfarbenlösungen als Tannin allein, so dafs man für dieselbe Intensität der Färbung durch gleichzeitige Anwendung von Leim an Tannin sparen kann.

G. und M. Hainisch (2) bereiten *Leinengarn zum Färben mit Anilinfarben* vor, indem Sie dasselbe nach einander in folgende zwei Bäder bringen : 1 Th. Tannin in 500 Th. Wasser gelöst und 1 Th. Glycerin in 32 Th. Wasser aufgelöst, dem man Eialbumin zugesetzt hat. In jedem Bade bleibt das Garn etwa 10 Minuten liegen. Für zartere Nüancen wird das erste Bad fortgelassen.

Reimann's Färberzeitung (3) empfiehlt die Anwendung von *Bittersalz bei dem Färben mit Anilinfarben*. Durch den Zusatz von Bittersalz zu der Farbflotte paralysirt man die Wirkung von alkalischen Flüssigkeiten beim Walken der gefärbten Stoffe auf die Farben, indem durch die alkalischen Substanzen Magnesia gefällt wird, die die Farben mit einer unlöslichen, von den Alkalien nicht durchdringbaren Schicht bedeckt. — Dasselbe Journal erwähnt, dafs häufig ein Zusatz von *schwefliger Säure zu den Farblösungen* von Dahlia- und Methylviolett empfohlen würde, einen Grund für die günstige Wirkung dieses Zusatzes kennt Reimann nicht.

Nach einer Mittheilung in Dingl. pol. J. (4) wird das *Safranin* (5) jetzt schon viel in der Seidenfärberei angewandt. Der durch Verdampfen des alkoholischen Auszuges aus dem käuf-

(1) Musterztg. 1878, Nr. 8 in Dingl. pol. J. **208**, 397. — (2) Reimann's Färberztg 1878, Nr. 27 in Dingl. pol. J. **210**, 78. — (3) Reimann's Färberztg. 1878, Nr. 35 in Dingl. pol. J. **210**, 816. — (4) Dingl pol. J. **209**, 316. — (5) Jahresber. f. 1872, 679.

lichen Präparate erhaltene, grünlich metallisch glänzende Farbstoff wird durch tropfenweises Zufügen von concentrirter Schwefelsäure schön blau, einige Tropfen Wasser färben das Gemisch smaragdgrün. Durch abwechselndes Zusetzen von Schwefelsäure und Wasser lassen sich die verschiedensten Farben erhalten.

W. J. Russell (1) hielt in der chemischen Section der „british association for the advancement of science" einen Vortrag über die *Geschichte der Krappfarben.*

F. Versmann (2) destillirt Steinkohlenpech zur Gewinnung von *Anthracen* bis zu einer Temperatur, bei der der Destillationsrückstand verkokt. Aus dem Destillate scheidet sich das Anthracen beim ruhigen Stehen ab, es wird von den Oelen durch Filtriren, kaltes und warmes Pressen gereinigt. Der jetzt 30 bis 60 Proc. Anthracen enthaltende Kuchen wird zerkleinert und mit Petroleumsprit (70 bis 90° C. Siedepunkt) behandelt, darauf noch einmal geprefst. Nach dieser Methode, welche Versmann gemeinschaftlich mit Fenner sich patentiren liefs, sollen etwa 2 Proc. Anthracen aus dem Pech erhalten werden können.

Nach einer Mittheilung der „Revue de chimie" (Aug. 1872) ist es nothwendig, bei der Gewinnung von *Anthracen* (3) die Destillation des Theeres viel weiter zu treiben, als es jetzt gewöhnlich geschieht. Um diese längere Erhitzung möglich zu machen ohne Verkohlung des Retorteninhaltes, wendet man jetzt Rührwerke an. In dieser Weise erhält man 10 bis 15 Proc. vom Theer mehr an schweren Oelen, als bisher.

Meister, Lucius und Brüning (4) stellen nach folgendem patentirtem Verfahren *künstliches Alizarin* dar. Das Anthracen wird durch ein Gemisch von saurem Kaliumchromat und Salpetersäure oxydirt, das entstandene Anthrachinon mit Salpetersäure in Nitroanthrachinon verwandelt, dieses mit einem

(1) Pharm. J. Trans. [3] **4**, 345 u. 387; Am. Chemist (1873) **4**, 202. — (2) Dingl. pol. J. **207**, 72; Monit. scientif. [3] **3**, 331. — (3) Dingl. pol. J. **209**, 466. — (4) Aus Reimann's Färberztg. in Dingl. pol. J. **209**, 238.

Alkali erhitzt und das gebildete Alizarin mit Säuren gefällt. — Die so erhaltene Substanz soll neben Alizarin auch Purpurin enthalten.

Das neben dem Alizarin im Krapp vorkommende *Purpurin* (1) läfst sich für Schwarz, Roth, Rosa und Lila auf Baumwolle, Wolle und Seide benutzen. Baumwolle bedruckt man mit den Krappbeizen, färbt aus und seift bei 40 bis 50° R., um das Weifs herzustellen und die Farbe zu aviviren. 1 bis 2 g genügen für 1 qm Stoff. Rothe und schwarze Taschentücher lassen sich mit 2 g Purpurin und 5 g Sumach das Stück färben. Eine Passage durch Kleie nach dem Färben läfst das Weifs der Böden schön erscheinen. — Wolle wird mit Alaun und Weinstein oder Zinnchlorid und Weinstein gebeizt, dann unter halbstündigem Sieden im Purpurinbade ausgefärbt. Dem Bade setzt man zweckmäfsig Tannin zu. Zum Drucken der Wolle benutzt man eine mit Stärke verdickte auf 1 l verdünnte Lösung von 20 g Purpurin und 45 g Soda in Wasser. — Seide beizt man mit Aluminiumacetat und Kreide, trocknet, gummirt mit Traganthschleim (1 zu 200) und bedruckt mit einer Purpurinlösung, welche 32 g Purpurin und 12 g kryst. Soda in Wasser gelöst enthält und welche mit 200 g gebrannter Stärke verdickt ist. Man druckt, dämpft und seift bei 50° R. — Lacke erhält man aus Purpurin, indem man den Farbstoff in siedender Alaunlösung auflöst und dann mit Kreide oder Soda fällt.

F. Lamy (Sohn) (2) stellt *Druckfarben mit Naphtylamin* dar, indem Er ein Salz dieser Base (Nitrat, Acetat oder Hydrochlorat) mit einem oxydirenden Körper wie Kaliumchlorat, oder einem Kupfersalze, oder auch mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt und mit diesem Gemische druckt. Das Zeug wird darauf einige Zeit der Luft ausgesetzt, sodann durch ein mit Schwefelsäure oder Salpetersäure versetztes Bad von Kaliumdichromat genommen, endlich in eine Lösung von einem

(1) Aus Reimann's Färberztg. 1878, Nr. 2 in Dingl. pol. J. **228**, 156. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 685; Dingl. pol. J. **229**, 239.

alkalischen Chlorid eingetaucht. Das so erzeugte Braun oder Braunviolett ist sehr dauerhaft, es besitzt die Eigenschaften des Anilinschwarz.

Zum *Färben der Noppen in schwarzem Tuch* (1) benutzt man zwei Lösungen, von denen die eine 20 Pfund Dividivi, die andere 20 Pfund holzessigsaures Eisen und 8 Pfund Blauholzextract enthält. Die schwarz gefärbten Tuche zieht man zuerst vier Mal durch die erste Lösung, läfst sie dann zwei Stunden liegen, nimmt sie darauf vier Mal durch das zweite Bad und läfst wieder zwei Stunden liegen. Bei jedem ferneren Stück von etwa 60 Pfund setzt man der ersten Lösung die Abkochung von $1^1/_2$ Pfund Dividivi, der zweiten 3 Pfund holzessigsaures Eisen und 1 bis $1^1/_2$ Pfund Blauholzextract zu.

F. V. Kallab (2) setzte verschiedene gefärbte und gedruckte Stoffe den Sonnenstrahlen aus, um die *Empfindlichkeit der Farbstoffe gegen das Sonnenlicht* festzustellen. Er stellte die Resultate Seiner Versuche in einer Tabelle zusammen.

F. Fol (3) giebt Vorschriften zur *Erkennung von Farben auf gefärbten Stoffen*. Er berücksichtigt aufser der Veränderung der Farben durch Reagentien namentlich auch die Farbe und die Zusammensetzung der Asche. Ein kurzer Auszug ist aus der Abhandlung nicht zu geben.

W. Stein (4) prüft in folgender Weise die *Aechtheit der Farbstoffe* auf gefärbten Geweben. *Rothe* Farben dürfen weder auf Seifenwasser noch auf Kalkwasser beim Kochen färbend wirken, die Gewebe selbst dürfen bei dieser Behandlung die Farbe nicht verändern. Treten diese negativen Resultate ein, so ist damit die Abwesenheit von Rothholz, Orseille, Saflor, Santel und Theerfarben nachgewiesen. — Von *gelben* Farben ist allein Krappgelb ächt. Beim Kochen mit Wasser, Weingeist und mit Kalkwasser nach einander darf weder die Flüssigkeit gefärbt, noch dem Gewebe Farbstoff entzogen werden. — Aechte

(1) Aus Wollengewerbe in Dingl. pol. J. **207**, 261. — (2) Reimann's Färberztg. in Am. Chemist **4**, 52. — (3) Monit. de la teinture in Am. Chemist (1873), **3**, 457. — (4) Dingl. pol. J. **210**, 215.

blaue Farben dürfen weder an kochenden Weingeist noch an ein Gemisch von Salzsäure mit Wasser oder Weingeist beim Erwärmen Farbstoff abgeben. — *Violette* Farben sind unächt, wenn sie beim Kochen mit verdünntem Weingeist (gleiche Theile Wasser und gewöhnlicher Brennspiritus) und Stehenlassen während 10 bis 15 Minuten in erheblichem Grade Farbe abgeben, oder beim Kochen mit verdünnter Salzsäure die Farbe in Braun oder Braunroth ändern und der Flüssigkeit eine rothe Farbe mittheilen. — *Orangefarben* dürfen weder durch kochendes Wasser noch durch warmen Weingeist abgezogen werden. — Beim Kochen von *grünen* Farben mit Weingeist darf letzterer sich weder blau, noch grün, noch gelb färben, Salzsäure darf beim Erwärmen mit grünen Stoffen weder eine rothe, noch eine blaue Farbe aufnehmen. — *Braune* Farben sind als unächt zu betrachten, wenn sie beim Kochen mit Wasser rothe, beim Stehen mit Weingeist gelbe Farbe abgeben. — Kocht man einen *schwarzen* Stoff mit Salzsäure und Wasser und färbt sich dabei die Flüssigkeit nur gelb, so ist das Schwarz ächt (Gerbstoff-Schwarz). Verändert sich die Farbe einer neuen Probe beim Kochen mit Sodalösung in Braun, so ist allein Gerbstoff-Schwarz vorhanden, bleibt sie aber bei dieser Behandlung schwarz oder wird blau, so ist Küpengrund unter dem ächten Gerbstoff-Schwarz. Färbt sich Wasser und Salzsäure beim Kochen mit schwarzen Stoffen roth und geht dabei die Farbe des Stoffes in Braun über, so ist die Farbe Holzschwarz, ohne Küpengrund und ganz unächt; wird der Stoff bei dieser Behandlung blau, die Lösung roth, so ist Küpengrund unter Holzschwarz und die Farbe nicht ganz unächt.

R. Jacobsen (1) versieht *Gewebe* von Leinen oder Baumwolle *mit einem Zinnüberzuge*, indem Er auf dieselben zuerst ein Gemisch von Zinkstaub und Albumin bringt, durch Dämpfen fixirt und schliefslich die so vorbereiteten Gewebe in eine Lösung von Zinnchlorür legt. Nachdem das Zinn sehr fein vertheilt in dünner, geschmeidiger, schön polirbarer Haut sich

(1) Deutsch. Industrieztg. 1878, 209; Monit. scientif. [3] 8, 1108.

abgeschieden hat, wird der Stoff gewaschen und nach dem Trocknen satinirt.

Westermann (1) theilt mit, dafs man *Brocatfarben auf Tapeten* erzeugt mit Mussivgold. Diese Farbe wird mit einem Firnifs auf die Tapete geklebt, den man in folgender Weise gewinnt : Terpentinöl, das durch Rectification oder durch Schütteln mit Alkohol von 75° Tr. von Harz befreit wurde, oder auch mit Kochsalzlösung destillirtes Steinkohlentheeröl, werden mit 3 Proc. Schwefel auf 90° C. erhitzt, bis der Schwefel gelöst ist, dann noch einige Minuten gekocht. 10 Th. dieser Lösung giefst man auf 1 Th. Kautschuk. Ist dieser aufgequollen, so wird er zerdrückt und wieder in die Lösung gegeben. Nach einigen Tagen ist die Masse so homogen geworden, dafs man das Mussivgold einmischen und mit der Farbe nachher das Papier bestreichen oder bedrucken kann.

Nach W. Schelhafs (2) läfst sich mit *Brocatfarben* ein silberähnlicher Ueberzug *auf Gyps, Glas* u. s. w. herstellen, indem man Glimmerblättchen mit Salzsäure von färbenden Verunreinigungen befreit, sie dann durch Mahlen und Schlämmen fein vertheilt, mit Collodium mischt und dieses Gemisch mit einem Pinsel auf die Gegenstände bringt.

Reimann's Färberzeitung (3) giebt Vorschriften zum *Färben von Handschuhen.* Die Handschuhe werden auf eine hölzerne Hand aufgezogen und sodann die Farbstofflösungen aufgebürstet. Schwarz färbt man mit Blauholzabkochung (gut ist es etwas Gelbholz- oder Quercitronabkochuug zuzusetzen) und Eisenvitriol. Nachträgliches Behandeln mit Salmiak macht das Schwarz blaustichig. Braun erzeugt man durch Abbürsten mit Gelbholz-, Rothholz- und Blauholzabkochung und Alaun. Soll die Farbe dunkel sein, so setzt man Eisenvitriol zu. Grau färbt man durch Aufbürsten einer Schmackabkochung und nachheriges Behandeln mit schwacher Eisenvitriollösung. Soll das

(1) Elsner's chem.-techn. Mitth. in Dingl. pol. J. **207**, 259. — (2) Dingl. pol. J. **208**, 159. — (3) Dingl. pol. J. **207**, 85.

Grau etwas grünlich sein, so versetzt man die Schmackabkochung mit Gelbholz und Blauholz oder Indigocarmin. Maroquinroth erzeugt man durch Cochenilleabkochung, welche mit Zinnsalz und Zuckersäure (?) versetzt ist. Anilinfarben lassen sich ohne Weiteres aufbürsten.

Um *Stroh mit Jod grün zu färben* (1) kocht man dasselbe zunächst 10 bis 15 Minuten mit Wasser und läfst es mit dem Wasser erkalten. Sodann kommt dasselbe eine halbe Stunde lang in das geklärte Gemisch von 30 g Chlorkalk, 30 g Soda (kryst.) und 10 l Wasser. Darauf bringt man es 5 Minuten lang in eine Lösung von 40 g Salzsäure in 10 l Wasser und spült nachher gut. So vorbereitet kommt das Stroh bei 30° R. in eine klare Auflösung von Jodgrün, der man je nach der gewünschten Nuance etwas Pikrinsäure zusetzt.

Reimann's Färberzeitung (2) giebt Vorschriften zum Färben von *Haaren* und von *Filz* mit Anilinfarben. Die Haare können ohne Beizmittel in Lösungen der Anilinfarben, die auf 30 bis 60° C. erwärmt werden, gefärbt werden. Für Braun werden die Abfälle von der Fuchsinbereitung (Cerise, Marron u. s. w.) mit Indigo und Pikrinsäure benutzt; Bismarckbraun bekommt man bei Benutzung von Manchesterbraun und Indigo, Pikrinsäure und Fuchsin.

Dingler's Journal (3) giebt sehr eingehende Vorschriften zum *Färben von Schmuckfedern*, welche sich im Auszuge nicht wiedergeben lassen.

Thorel und Fabre (4) *färben Kautschukgegenstände* in der Weise, dafs Sie dieselben zunächst mit einer mit Zinkweifs vermischten Lösung von gutem Kautschuk in Terpentinöl überstreichen und auf diesen trockenen Ueberzug die Farben auftragen, die mit Terpentinöl abgerieben und mit etwas Kautschuklösung vermischt sind, um sie elastisch zu machen. Nach-

(1) Reimann's Färberztg. 1872, Nr. 46 in Dingl. pol. J. **208**, 156; vgl. Jahresber. f. 1872, 1074. — (2) Dingl. pol. J. **208**, 289; vgl. Jahresber. f. 1872, 1075. — (3) Dingl. pol. J. **208**, 318. — (4) Pol. Notizbl. 1873, Nr. 16 in Dingl. pol. J. **210**, 315.

dem auch die Farben trocken geworden sind, überstreicht man sie schliefslich mit einer doppelten Schicht von reiner Kautschuklösung.

In dem Jahresberichte des physikalischen Vereins in Frankfurt am Main für 1871 bis 72 (1) wird mitgetheilt, wie man das *Unlöslichwerden von Leim, wenn er bei Gegenwart von Kaliumchromat dem Licht ausgesetzt wird*, benutzen kann zur Erzeugung von Kohlebildern auf Geweben, so wie zum Wasserdichtmachen von Stoffen.

Eine gute *rothe Tinte* (2) soll man erhalten durch Verreiben von Carmin mit Wasserglaslösung und Zusatz von so viel Wasserglaslösung, dafs die Mischung gut aus der Feder fliefst. Die Tinte mufs, vor Luftzutritt geschützt, am besten in einer mit einem mit Oel getränkten Kork verschlossenen Flasche aufbewahrt werden. Die Schriftzüge trocknen sehr schnell.

Coupier und Collin (3) schlagen als gegen chemische Agentien widerstandsfähige und dauernd dunkle *Tinte eine Lösung von Indulin* in Wasser vor. 20 Th. Indulin in 1000 Th. Wasser gelöst sollen eine vorzügliche Tinte liefern.

Nach R. Böttger (4) bekommt man eine *unzerstörbare Tinte*, wenn man 1 Quentchen Anilinschwarz mit einer Mischung von 60 Tropfen concentrirter Salzsäure in $1^1/_2$ Loth Alkohol abreibt und die erhaltene tiefblaue Lösung mit einer heifsen Auflösung von $1^1/_2$ Quentchen arabischem Gummi in 6 Loth Wasser verdünnt. Die Tinte greift die Stahlfedern nicht an und wird weder durch Säuren noch Alkalien zerstört. — Verdünnt man die Anilinschwarzlösung mit der Auflösung von $1^1/_8$ Loth Schellack in 6 Loth Spiritus, so bekommt man einen vorzüglichen Lack für Holz und Metalle.

Gegenüber den Angaben von Boussingault, nach denen die *Dinte von Encausse* unauslöschlich sei, weil sie Kohle enthielte, und nach denen die Dinte deshalb für officielle Bureaux

(1) Dingl. pol. J. **209**, 371. — (2) Böttger's pol. Notizbl. in Dingl. pol. J. **209**, 316. — (3) Reimann's Färberztg. 1872, Nr. 46 in Dingl. pol. J. **207**, 430. — (4) Pol. Notizbl. 1872, Nr. 24 in Dingl. pol. J. **207**, 176.

sehr zu empfehlen sei, behauptet E. Duchemin (1), dafs dieses Präparat aus einer mit Borax versetzten Harzlösung bestehe, die durch einen Farbstoff (Coupier's Blau?) gefärbt sei und dafs die Schriftzüge, welche mit derselben hergestellt wären, durch ein Gemisch von Alkohol und Benzin entfernt werden könnten.

J. Müller (2) erkannte, dafs eine von England aus für einen sehr hohen Preis in den Handel gebrachte *Stempelfarbe* nichts anderes sei als eine Lösung von 1 Th. krystallisirtem röthlichem Anilinviolett in 30 Th. Spiritus, welche noch mit 30 Th. Glycerin verdickt wurde.

Photographie.

Merget (3) beschreibt Methoden um *Lichtbilder* zu erzeugen unter Anwendung von Salzen des Platins und des Kupfers und unter Benutzung der reducirenden Wirkung von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Quecksilber- und Joddämpfen. Er macht sodann darauf aufmerksam, dafs die Wirkung des Lichtes auf lösliche Metallsalze theilweise bedingt sei durch den Molekularzustand des Salzes und durch den Grad der Feuchtigkeit desselben.

H. Vogel (4) studirte die *Lichtempfindlichkeit der Silberhaloïdsalze unter verschiedenen Entwicklungen* und kam zu folgenden Resultaten : Für saure Entwicklung (Pyrogallussäure oder Eisenvitriol und saure Silberlösung) und weifses Licht ist Jodsilber empfindlicher als Bromsilber und dieses empfindlicher als Chlorsilber; für alkalische Entwicklung (Lösung von Pyrogallussäure und wenig Alkali) und weifses Licht folgen die

(1) Monit. scientif. [3] **3**, 510. — (2) Arch. Pharm. [3] **3**, 585. — (3) Compt. rend. **76**, 1470. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 88; Dingl. pol. J. **208**, 218.

Salze der Empfindlichkeit nach in der Reihe: Bromsilber, Chlorsilber, Jodsilber. Bei farbigem Licht frei von Violett und Indigo, bleibt die Empfindlichkeitsscala bei alkalischer Entwicklung dieselbe: Bromsilber, Chlorsilber, Jodsilber; für saure Entwicklung aber für Trockenplatten wird sie: Jodbromsilber, Bromsilber, Jodsilber. — Bei nassen Platten und saurer Entwicklung erweist sich die Mischung 5 AgJ + 1 AgBr als die empfindlichste; bei Trockenplatten sind bromsilberreichere Mischungen (AgJ + AgBr) vorzuziehen. — Die Art der Präparation der Platten scheint keinen Einfluſs auf die Empfindlichkeit auszuüben.

J. Schnauſs (1) theilt die Beobachtung von Scamoni mit, daſs die Gelatineschicht auf den Spiegelglasplatten, die bei der Albertotypie benutzt werden, niemals ganz trocken werden dürfen, weil sie sonst leicht vom Glase abspringen und dabei zuweilen Stücke des Glases mit sich reiſsen. — Derselbe deutet an, wie Quecksilberchlorid in der Photographie zum Verstärken der Negativs, zum Entfernen von Silberflecken, zur Herstellung der sogenannten Zauberphotographieen benutzt wird. — Kaliumpermanganat dient zum Entfärben braun gewordener Papiersilberbäder. Essigs. Morphium wird angewandt zur Bereitung von Trockenplatten; nach J. Krüger ist es auch ein vortheilhafter Zusatz zu dem Eisenvitriolentwickler. — Silberseife (öl- und margarinsaures Silber) kann vorzüglich dienen zur Herstellung einer lichtempfindlichen Schicht auf Glas, Porcellan, Stein, Holz u. s. w. — Natriumwolframat dient nach Simpson als Zusatz zum alkalischen Goldbade an Stelle von Natriumacetat oder Natriumcarbonat. — Derselbe (2) liefert eine eingehende Schilderung der geschichtlichen Entwicklung und der praktischen Durchführung des *Photographirens auf trockenen Collodiumplatten*. — Derselbe (3) erklärt die günstige Wirkung des *Urannitrates in der Photographie* dadurch, daſs das

(1) Arch. Pharm. [3] 2, 350. — (2) Ebendaselbst 2, 395 u. 3, 501. — (3) Arch. Pharm. [3] 3, 402.

Uranoxyd durch Licht bei Gegenwart von Papier, Leim u. s. w. in Oxydul verwandelt würde, dafs dieses nachher mit Gold- oder Silbersalzen zusammengebracht auf diese reducirend einwirke und selbst wieder in Oxyd übergehe. — Wothly bringt Collodium, dem das Uransalz und Silbernitrat zugesetzt ist, auf ein starkes Papier, beleuchtet unter einem Negativ, wäscht sodann mit verdünnter Essigsäure (zur Entfernung von aus dem Papier aufgenommenem Kalk) und Wasser, vergoldet in einem Bade von Goldchlorid oder Goldchloridchlorcalcium und fixirt schliefslich durch Natriumhyposulfit oder Rhodanammonium. Dieses Urancopirverfahren soll identisch sein mit dem 1842 von Herschel veröffentlichten Chrysotypprocefs. Das Uransalz dient auch nach Selle mit Ferridcyankalium gemischt zum Verstärken von Collodiumnegativs. — *Wasserstoffperoxyd* soll nach A. Smith benutzt werden, um den Photographieen die letzten Reste von Natriumhyposulfit zu entziehen, welche die Bilder mit der Zeit gelb färben. Die Anwendung des zu diesem Zwecke von Amerika aus vorgeschlagenen Bleizuckers ist nicht zu empfehlen.

Paul (1) verbesserte die *Photolithographie*, indem Er die Gelatine, welche mit Kaliumchromat gemischt unter einem Negativ beleuchtet wurde, durch Eiweifs ersetzte. Während das Gelatinegemisch nach dem Belichten und Einschwärzen mit fetter Tinte mit heifsem Wasser behandelt wurde, um von den nicht belichteten Stellen die Gelatine zu lösen, wird die Eiweifsschicht nur mit kaltem Wasser behandelt. Dabei tritt nicht der Uebelstand ein, dafs die Schicht im Wasser aufquillt, beim Pressen sich breit quetscht und so unsaubere Bilder auf den Stein liefert. Um den Fehler zu beseitigen, den die Textur des Papiers, auf dem die empfindliche Schicht sich befindet, beim Uebertragen auf den Stein hervorbringt, wendet Paul das Uebertragungspapier der „Autotype-Compagnie“ an,

(1) Photogr. Mittheil. Febr. 1878, 284 in Dingl. pol. J. **227**, 429.

auf dessen elfenbeinartiger Oberfläche das Gemisch von Eiweifs und Kaliumchromat eine durchaus ebene Schicht bildet.

R. Jacobsen (1) giebt folgende Methode des *Lichtdruckes ohne Benutzung von Pressen* an. Man erzeugt auf einer Glasplatte ein Kohlebild in gewöhnlicher Weise. Das Bild umgiebt man sodann mit einem das Glas genau umschliefsenden Rahmen und giefst in diesen eine nicht zu warme Mischung von 1 Th. Gelatine, 1 Th. arab. Gummi und 2 Th. Glycerin. Nachdem die Masse erstarrt ist löst man den Rahmen ab und trennt die Gelatineplatte, welche das Kohlebild aufgenommen hat, vom Glas. Die Gelatineplatte wird nun mit Druckerschwärze, der man Terpentinöl oder Benzol zugesetzt hat, eingeschwärzt; ein nicht coagulirter Eiweifsbogen wird aufgelegt und mit einem Gummistreicher lose auf die Platte gedrückt, sodann abgenommen. Man kann in dieser Weise etwa ein Dutzend Bilder abziehen. Dann mufs man die Gelatineplatte einige Stunden an der Luft liegen lassen; sie ist so hygroscopisch, dafs sie bald genügend Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt, um auf's Neue zum Drucken benutzt werden zu können.

L. Vidal (2) stellt *polychrome Photographieen* her, indem Er zuerst von einem Negativ die Stellen auf je einer Platte mit Hülfe des Chromverfahrens copirt, welche eine Farbe besitzen sollen, alle anderen Theile des Negativs werden natürlich dabei undurchsichtig gemacht. Mit Hülfe dieser Platten kann Er nun gefärbte Abdrücke in beliebiger Weise herstellen und kann die einzelnen verschieden gefärbten Theile des Bildes zusammenzufügen. Er druckt die gefärbten Theile des Bildes zuerst auf Pflanzenpapier, das mit einer Lösung von Gummilack getränkt ist, nimmt sie unter Wasser wieder von dieser provisorischen Unterlage ab und fügt dann die einzelnen Theile des Bildes auf der definitiven Unterlage von Papier, Elfenbein u. s. w. zusammen.

(1) Aus E. Jacobsen's chem.-techn. Repertorium 1872, zweites Halbjahr, 144 in Dingl. pol. J. **210**, 237. — (2) Compt. rend. **77**, 340.

J. Schnaufs (1) bespricht die Methoden, welche man anwendet zum *Uebertragen von Photographieen* auf Glas-, Thon-, Holzwaaren u. s. w. Er berücksichtigt die Uebertragung des Collodiumhäutchens von einer Glasplatte auf schwarzen Grund so wie die Herstellung von Chlorsilberpositivs in Collodiumschichten, die auf geeignetem Papier sich befinden und von diesem nachher auf weifsen Hintergrund übertragen werden.

(1) Industrieblätter 1878, 99 in Dingl. pol. J. 228, 310.



Mineralogie.

Vorbemerkung. — Die ausnahmlose Anwendung der Atomgewichte, wie sie für den vorliegenden Jahrgang des Jahresberichts zum ersten Male durchgeführt worden ist, zwang zu einzelnen — übrigens unbedeutenden — Aenderungen des Mineralsystems, so bei Anordnung der Sulfuride und Oxyde. Im Interesse des leichten Bezugs auf ältere Jahrgänge des Berichtes wurden diese Neuerungen auf ein zulässiges Minimum beschränkt.

Allgemeines.

J. B. Hannay (1) publicirt Vorschläge für eine neue consequente *Nomenclatur* der Mineralspecies.

Von A. Schrauf's (2) Atlas der *Krystallformen* erschien die vierte Lieferung (3), die Species Baryt, (Fortsetzung), Barytocalcit, Beryll, Beudantit, Bieberit, Binnit, Bismuthin, Bleiglanz, Blödit, Bombiccit, Borax, Boracit, Bornit, Botryogen, Bournonit, Braunit, Breithauptit, Brewsterit, Brochantit, Bromyrit, Brookit, Brushit, Caledonit, Calomel enthaltend.

K. Haushofer (4) versucht für eine Reihe von Silicaten, namentlich solche der Granatgruppe, unter Berücksichtigung

(1) Chem. Soc. J. [2] **11**, 989; Chem. News **27**, 318; hierzu briefliche Mittheilung von Mc Ivor in Chem. News **28**, 18. — (2) Wien; Jahrb. Min. 1873, 418. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1087. — (4) Ann. Chem. Pharm. **169**, 131; N. Rep. Pharm. **22**, 717.

ihrer Bildung und Umbildung *Constitutionsformeln* zu construiren. Diese Abhandlung giebt V. Wartha (1) Veranlassung auf eine eigene früher in ungarischer Sprache publicirte und nun im Wesentlichen reproducirte Arbeit über das gleiche Thema zu verweisen. F. v. Kobell (2) spricht sich wiederholt (3) gegen die Anwendung derartiger Constitutionsformeln aus, indem Er namentlich den engen und deshalb bequemen Bezug betont, der zwischen den alten binären Formeln und den beim Analysiren direct gefundenen Werthen besteht. — H. Laspeyres (4) bespricht die Bedeutung oder vielmehr Bedeutungslosigkeit der Unterscheidung zwischen *Krystallwasser, Constitutionswasser, Halhydratwasser* u. s. w.

H. Fischer (5) veröffentlicht eine weitere Fortsetzung (6) Seiner *mikroskopisch*-mineralogischen Studien. Er behandelt zunächst die färbenden Substanzen allochromatischer Mineralien (Glauberit, Disthen, Heulandit, Carneol, Amazonenstein, Katzenauge, Avanturinquarz, Heliotrop). Ferner enthält die Arbeit Nachträge zu früher bereits besprochenen Mineralspecies und mehrere, gehörigen Ortes von uns zu erwähnende Einzelheiten.

V. v. Zepharovich (7) publicirt den zweiten Band Seines Mineralogischen Lexicons für das Kaiserthum *Oesterreich*. — H. v. Dechen (8) veröffentlicht ein umfassendes Werk über die nutzbaren Mineralien und Gebirgsarten *Deutschlands*.

A. Carnot (9) registrirt die von Ihm bei Meymac, Departement la Corrèze, aufgefundenen *Wismuth*mineralien. —

(1) Ann. Chem. Pharm. **170**, 330. — (2) J. pr. Chem. [2] **7**, 50; Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **6**, 318; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **22**, 442. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1205; f. 1870, 1285. — (4) Jahrb. Min. 1873, 159. — (5) Freiburg; Verh. geol. Reichsanst. 1873, 255. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1181; f. 1871, 1129. — (7) Wien; Jahrb. Min. 1873, 416; Verh. geol. Reichsanst. 1873, 100. — (8) Die nutzbaren Mineralien und Gebirgsarten im deutschen Reiche nebst einer physiographischen und geognostischen Uebersicht des Gebietes; Berlin 1873; Jahrb. Min. 1874, 77. — (9) Bull. soc. chim. [2] **20**, 487.

G. A. Strover (1) gibt eine kurze Uebersicht technisch wichtiger Mineralien des Staates Burmah (Birma), Hinterindien.

Elemente.

D. T. Ansted (2) beschreibt das *Schwefel*vorkommen von Kalamaki am Isthmus von Corinth, G. vom Rath (3) dasjenige von Girgenti, Sicilien, C. W. Vincent (4) endlich dasjenige von Krisuvik, Island, nebst Bemerkungen über die Bildung des Schwefels.

G. vom Rath (5) bespricht die Zwillingsgesetze des *Schwefels*, namentlich das schon früher von G. Rose entdeckte, später in den meisten Lehrbüchern nicht mehr aufgeführte : Zwillingsebene eine Makrodomafläche. Ferner beschreibt Er Tetraëder $\left(\frac{1/_3P}{2}\right)$, theils rein, theils in Combination mit $-\frac{1/_3P}{2}$, 0P und P von Roccalmutto, Provinz Girgenti. Weiter beobachteten Er und O. Silvestri der gewöhnlichen Annahme, dafs sich aus Schmelzflufs stets monokliner Schwefel bilde, zuwider zollgrofse *rhombische* Krystalle, einer dichten homogenen Masse eingelagert, die sich bei einem Grubenbrande (Grube Floristella) durch natürliche Ausschmelzung des Gesteins gebildet hatte. Spec. Gew. nach vom Rath = 1·97, nach O. Silvestri = 2·001 bis 2·009. Natürlichen *monoklinen* Schwefel besitzt einer Mittheilung G. Rose's entsprechend das Berliner Museum aus Java. Endlich macht G. vom Rath darauf aufmerksam, dafs die bekannten Schwefelzapfen von der Insel Vulcano nicht, wie man gewöhnlich annimmt, Stalactiten, sondern vielmehr *Stalagmiten* sind.

B. Silliman (6) fand in dem Sande der Goldwäschereien von Cherokee, Butte County, Californien, *Diamant* neben Zirkon,

(1) Chem. News **26**, 187. — (2) Lond. geol. Soc. Q. J. **29**, 360. — (3) Jahrb. Min. 1873, 584. — (4) Chem. News **27**, 111 u. 126. — (5) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **6**, 349. — (6) Sill. Am. J. [3] **5**, 384 und **6**, 132; Instit. 1873, 271; Chem. News **27**, 212.

Topas, Quarz, Chromeisen, Titaneisen, Platin und Osmiridium. Dagegen erwies sich das Material, welches eine Expedition als Edelsteinsand von Arizona heimbrachte, als werthlos. Die sogenannten Diamanten waren Quarz, die Rubine Granat, daneben Augit, Flufsspath, Olivin, Magneteisen, Titaneisen, Oligoklas und Jaspis. — E. Cohen (1) vervollständigt Seine Beobachtungen in Südafrika (2) und greift mehrere Behauptungen Shaw's und Stow's (3) an. In dem Materiale der „River Diggings" (d. h. Gruben am Flusse, in denen man die Diamanten durch Waschen gewinnt) erblickt Er das in den Vaal hinabgeschwemmte und mit den Flufsgeröllen abgelagerte Material des Inhalts der bei den Dry Diggings erwähnten Kessel, in welchen der *Diamanten* führende Tuff abgelagert ist. — Auch F. Gröger (4) beschreibt das Vorkommen der südafrikanischen *Diamanten* (5).

Flight (6) berichtet über von Ihm und N. St. Maskelyne angestellte Versuche über die *Färbung der Diamanten*. Schmutziggelbe Diamanten wurden durch Glühen in Wasserstoff oder Chlor vorübergehend entfärbt, nahmen aber im Tageslicht ihre Färbung wieder an. Ein 1867 in Paris ausgestellter Diamant verlor in diffusem Tageslicht binnen weniger Minuten seine rosenrothe Farbe, gewann sie aber nach Erhitzen in Asbest wieder.

C. Rammelsberg (7) publicirt einige Untersuchungen über Glühverlust, Beimengungen und spec. Gew. mehrerer *Graphit*arten.

A. Glühverlust; B. Erdige Beimengungen; C. Verbrennungsrückstand nach dem Schmelzen mit Aetznatron und Digeriren mit Säure; D. Spec. Gew. gereinigter Graphite.

(1) Jahrb. Min. 1873, 52 u. 150. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1089. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1089. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1873, 310. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1089; f. 1871, 1129. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1413. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 187.

		A.	B.	C.	D.
1.	Ticonderoga (New-York)	3·85	—	0·24	2·47
2.	Ceylon	n. best.	n. best.	n. best.	2·257
3.	Ceylon	2·56	1·28	„	2·246
4.	Borrowdale	3·8 bis 5·08	7·0	„	2·286
5.	Oberer Jenisei	2·58	4·5	0·60	2·275
6.	Tunguskaflufs	1·77 bis 2·38	6·53	nicht	bestimmt
7.	Arendal	nicht	bestimmt	0·64	2·321
8.	Upernawick (Grönland)	„	„	n. best.	2·298
9.	Hochofengraphit	„	„	„	2·30.

Der Glühverlust von 4., 5. und 6. ist theilweise auf beigemengtes Calciumcarbonat zu rechnen. Ferner macht Rammelsberg auf die verschiedene Brennbarkeit des Graphits aufmerksam : 1., 3. und 9. wurden durch schmelzenden Salpeter nicht angegriffen. Gegen die Unterscheidung einer *amorphen* Modification des Graphits spricht Er sich entschieden aus.

C. Bischof (1) giebt in einer Arbeit wesentlich technischen Inhalts folgende zwei *Graphit*analysen :

1. Ceylon; 2. Passau.

	C	Al_2O_3	SiO_2	CaO MgO	Fe_2O_3	X[1])	Y[2])	Summe	Sp. Gew.
1.	68·30	11·00	13·33	—	2·17	—	5·20	100	2·266
2.	73·65	4·67	15·40	0·44	1·22	0·42	4·20	100	2·311

[1]) Alkalien aus dem Verlust bestimmt. — [2]) Flüchtige Stoffe.

A. Frenzel (2) beweist durch eine Analyse (A.), dafs ein sogenannter *Arsenglanz* von der Grube Palmbaum bei Marienberg, Sachsen, unreines Arsen sei, wie schon v. Kobell angenommen hatte. Für eine andere Varietät ist Er jedoch geneigt, Namen und Selbstständigkeit aufrecht zu erhalten. Eine spätere Analyse (B.), die dem nächsten Jahresbericht vorgreifend bereits hier reproducirt sei, belehrt Ihn (3) aber, dafs auch hier nur Arsen vorliegt, so dafs die Species Arsenglanz, für welche Er aufser dem obigen Fundorte noch Markirch im Elsafs, Chile und Schlesien angiebt, endgültig zu streichen ist. Eigenthümlich

(1) Monit. scientif. 1873, 311. — (2) Jahrb. Min. 1873, 25. — (3) Jahrb. Min. 1874, 677.

sind ihr nur physikalische Eigenschaften, besonders das niedrige spec. Gew. (nach Breithaupt 5·3 bis 5·4).

	As	Bi	Sb	Fe	Ni	S	Summe
A.	92·80	—	2·28	1·60	0·26	1·06	98·00
B.	95·86	1·61	—	1·01	—	0·99	99·47.

H. Nördlinger (1) constatirt die Thatsache, daſs 1819 *Gold* aus württembergischem Stubensandsteine gewonnen wurde.

F. Wibel (2) analysirte eine Probe einer 26·7 g schweren *Gold*stufe mit verzerrtem ∞O von der Vancouver-Insel, Nord-Amerika. Der Mittheilung beigefügt ist eine Reproduction älterer, von K. Wibel (3) ausgeführter Analysen, die wir ebenfalls aufnehmen, da weder der Jahresbericht noch die Lehrbücher bisher Notitz von ihnen genommen haben.

1. Vancouver. — 2. bis 7. Westafrika: 2. und 3. Körnergold; 4., 5. und 6. Staubgold; 7. Waschgold aus einem fleischfarbigen Thon der Gegend von Elmina.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Au	91·86	89·40	87·91	97·23	96·40	92·03	97·81
Ag	6·68	10·07	11·40	2·77	3·60	5·82	2·19
Cu	1·00	0·53	0·69	—	—	2·15	—

In 1. auſserdem 0·51 Proc. Fe, während die Abwesenheit von Hg und Pb ausdrücklich constatirt wurde.

Spec. Gew.: 1. = 18·50 bei 22°; 2. = 14·68; 3. = 16·20.

Andere Proben des westafrikanischen Körnergoldes ergaben 4·15 bis 25 Proc. Kupfer und bis 17·31 Proc. Zn neben Sn und Pb, eine betrügerische Beimengung von Messing, wie sie bis tief in das Innere Afrika's geübt werden soll.

E. Cohen (4) beschreibt das *Gold*vorkommen von Marabastad und Eersteling, Süd-Afrika. Das im festen Gestein auftretende Gold ist an Quarzgänge in metamorphischen Schiefern geknüpft, während die des Granits goldleer zu sein scheinen. Das Gold auf secundärer Lagerstätte ist sehr verbreitet, aber

(1) Württemb. naturw. Jahreshefte [illegible], 144; vgl. hierüber O. Fraas, die nutzbaren Minerale Württembergs; Stuttgart 1860, 98. — (2) Jahrb. Min. 1873, 244. — (3) Publicirt 1852 in Abhandl. des naturw. Vereins zu Hamburg (2. Abth.) [illegible], 87. — (4) Jahrb. Min. 1873, 511.

selten zahlreich an einzelnen Orten angehäuft, so daſs Cohen sich von Goldwäschereien keinen groſsen Erfolg verspricht.

R. Daintree (1) publicirt von R. Smith ausgeführte Analysen des *Goldes* vom Gilbert-Flusse (A) und von Paddy's-Gully (B) Queensland :

	Au	Ag	Cu	Pb	Bi	Fe	Summe
A.	89·920	9·668	0 128	0·026	—	0·070	99·832
B.	92·800	6·774	0·048	0·048	Spur	0·014	99·684.

N. v. Kokscharow (2) beschreibt eine nur aus Zwillingkrystallen bestehende *Kupfer*stufe.

Telluride ; Arseno-Antimonide ; Arsenide ; Arsenosulfuride ; Sulfuride.

H. J. Burkart (3) veröffentlicht eine Zusammenstellung der *Tellurmineralien* aus den Vereinigten Staaten Nord-Amerika's und der dieselben betreffenden Analysen. Die letzteren reproduciren wir der Uebersichtlichkeit halber vollständig, ohne Rücksicht darauf, daſs einige von ihnen bereits in früheren Jahrgängen des Jahresberichts (4) besprochen wurden.

1 bis 16. Tellurmineralien, welche F. A. Genth sämmtlich als *Tellurwismuth* betrachtet, indem Er die Abweichungen, die in Nr. 2 ihr Maximum erreichen, theils auf mangelhafte Methoden der Analysen, theils auf Verwechselungen des Materials zurückführt. So soll 1 bis 6 lauter von C. J. Jackson herrührendes Originalmaterial zum Objecte haben. An Varietäten unterscheidet Genth reines *Tellurwismuth* (Bi_2Te_3), von Fluvanna County und Field's-Grube, und *Schwefeltellurwismuth* (Bi_2S_3 + $2 Bi_2Te_3$), von Davidson County und Phönix-Grube. C. F. Rammelsberg (5) führt bekanntlich auſserdem noch *Selen-Tellur-*

(1) Lond. geol. Soc. Q. J. **29**, 297. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1873, 421. — (3) Jahrb. Min. 1873, 476. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1000; f. 1869, 1190. — (5) Handbuch der Mineralchemie, 4.

wismuth (nach Fisher's Analyse) und nach einem brasiliani- schen Fundorte *Schwefel-Selen-Tellurwismuth* auf.

1. Grube Whitehall, Spotsylvania County, Virginia. Analysirt von C. J. Jackson : a. direct gefunden; b. nach Abzug von 2·7 Proc. Beimengungen. — 2. Angeblich derselbe Fundort. Coleman Fisher : a. direct gefunden; b. nach Abzug der 5·11 Proc. Beimengungen. — 3. bis 5. Grube Tellurium, Fluvanna County, Virginia. F. A. Genth, der es für das von Fisher untersuchte Material hält. — 6. Vielleicht von Whitehallgrube. F. A. Genth. — 7. Washingtongrube, Davidson County, Nord-Carolina. F. A. Genth. — 8. Goldseifen von Highland, Montanaterritorium. F. A. Genth. — 9. Phönixgrube, Cabarras County, Nord-Carolina. F. A. Genth. — 10. Field's Grube bei Dahlogena, Georgia, sog. *Bornit*. C. J. Jackson, unter Anwendung falscher Methoden, wie Genth zeigt. — 11. u. 12. Derselbe Fundort. F. A. Genth. — 13. u. 14. Derselbe Fundort. D. M. Balch. — 15. Werthe, der Formel Bi_2Te_3 entsprechend. — 16. Werthe der Formel $Bi_2S_3 + 2\,Bi_2Te_3$.

17 bis 30. Diese Mineralien führt F. A. Genth auf Gemenge von *Hessit* (Ag_2Te), *Petzit*, eine isomorphe Verbindung von Tellursilber mit Tellurgold ($Au_2Te + 3\,Ag_2Te$), *Altaït* ($PbTe$), *Melonit* (Ni_2Te_3), *Calaverit* ($AuTe_2$) und mitunter *gediegenem Tellur* zurück, wie es die letzten Columnen unserer Uebersicht zeigen.

17. Melonesgrube bei Carson Hill, Calaveras County, Californien. Spec. Gew. = 9 bis 9·4. G. Küstel, alle übrigen von F. A. Genth analysirt. — 18 u. 19. Stanislausgrube, nahe der Melonesgrube. — 20 u. 21. Golden Rulegrube bei Poverty Hill, Tuolumne County, Californien. — 22 bis 30. Stanislausgrube: 22. nach Abzug von 4·22 Proc. Gold und 2·99 Proc. Quarz; 23. nach Abzug von 6·00 Proc. Gold und 22·60 Proc. sonstiger Beimengungen; 24. nach Abzug von 1·08 Proc. Quarz; 25. nach Abzug von 1·96 Proc. Quarz; 26 u. 27. die untersuchte Probe ward geschlämmt, nachdem die anhängenden Carbonate durch verdünnte Salzsäure entfernt worden waren; 26. ist die Zusammensetzung des schwereren Theils nach Abzug von 8·00 Proc. Gold und 8·45 Proc. Quarz. Der leichtere Theil enthielt neben 94·28 Proc. Quarz 5·77 Proc. Tellurmineralien der Zusammensetzung unter 27, welche Genth, wie unten angegeben, interpretiren zu können glaubt, weil von Ihm und Küstel gediegen Tellur in Form kleiner graulich-weißer Flecken beobachtet worden ist. 28. Nachdem am Melonit hexagonale Formen beobachtet worden sind, würde es viel Wahrscheinlichkeit für sich haben, den Melonit nicht als Ni_2Te_3, sondern als $2\,NiTe + Te$ aufzufassen; es müßte sich aber eine so bedeutende Beimengung gediegenen Tellurs deutlich erkennen lassen. Die unten gegebene Analyse ward nach Abzug von 22·22 Proc. Quarz und 3·26 Proc. Gold gewonnen. Co wurde nur in äußerst geringen Spuren nachgewiesen. 29 u.

30. Nach Abzug von 1·45 Proc. Quarz in 30. Der größte Theil des Silbers und ein ihm entsprechender Theil Gold soll als Petzit vorhanden sein (1).

Beigefügt sind unter Nr. 31 bis 35 die Werthe der Formeln der von Genth in den Gemengen angenommenen Verbindungen.

Endlich beziehen sich die Analysen Nr. 36 bis 40 auf den *Montanit*, ein Zersetzungsproduct des Tellurwismuths, das sich in Schüppchen, wie sie das ursprüngliche Tellurwismuth bildet, vorfindet. Die von F. A. Genth herrührenden Analysen lassen es unbestimmt, ob das Mineral auf die Formel $Bi_2O_3, TeO_3 + H_2O$ oder $Bi_2O_3, TeO_3 + 2 H_2O$ zu beziehen sei.

36 und 37. Goldseifen von Highland, Montana-Territorium; 38. Washington-Grube, Davidson County, Nord-Carolina; 39. Formel mit H_2O; 40. Formel mit 2 H_2O.

	Bi	Te	Se	S	Au	Cu	Fe	Fe_2O_3	SiO_2	Summe	Spec. Gew.
1a. Jackson (gef.)	58·80	35·05	—	3·65	Spur	—	—	2·70	—	100·20	?
b. „ (corr.)	59·60	35·90	—	4·50	—	—	—	—	—	100	—
2a. Fisher (gef.)	51·65	35·77	6·81	—	—	—	Spur	—	5·11	99·34	?
b. „ (corr.)	54·81	37·96	7·23	—	—	—	—	—	—	100	—
3. Genth (gef.)	53·07	48·19	Spur	—	—	—	—	—	—	101·26	?
4. „ „	53·78	47·07	.	—	—	—	—	—	—	100·85	?
5. „ „	51·56	49·79	„	—	—	—	—	—	—	101·35	?
6. „ „	n. best.	46·10	„	0·37	—	—	—	—	—	—	?
7. „ „	61·351	33·837	„	5·270	—	—	—	—	—	100·458	7·237
8. „ „	50·43	47·90	—	—	—	—	—	0·90	0·78	100·01	?
9. „ „	57·70	36·28	—	5·01	—	0·41	0·54	—	—	99·94	?
10. Jackson (gef.)	79·08	18·00	1·18	—	0·60[1])	—	—	—	—	98·86	7·642
11. Genth (gef.)	50·88	48·22	Spur	—	—	0·06	0·17	—	0·72	100	?
12. „ „	50·97	47·25	Spur	—	—	0·06	0·25	—	0·80	99·33	?
13. Balch „	51·46	48·26	Spur	—	—	—	—	—	—	99·72	?
14. „ „	51·57	48·73	Spur	—	—	—	—	—	—	100·30	?
15. Bi_2Te_3 (ber.)	52·00	48·00	—	—	—	—	—	—	—	100	—
16. $Bi_2S_3 + Bi_2Te_3$ (ber.)	63·41	29·27	—	7·32	—	—	—	—	—	100	—

[1]) Mechanisch beigemengt.

(1) Ueber weitergehende Interpretationen Genth's vgl. Jahresber. f. 1868, 1000; f. 1869, 1189.

	Te	Ag	Au	Pb	Ni	Summe	Hessit	Altaït	Melonit	Tellur
17.	35·40	40·60	24·80	—	—	100·80	—	—	—	—
18.	32·52	41·93	25·55	—	—	100	—	—	—	—
19.	31·94	42·36	25·70	—	—	100	—	—	—	—
20.	32·68	41·86	25·60	—	—	100·14	—	—	—	—
21.	34·16	40·87	24·97		—	100	—	—	—	—
22.	44·45	46·34	3·28	1·65	4·71	100·43	78·11	2·67	20·08	—
23.	39·64	55·60	3·22	—	1·54	100	92·82	—	6·55	—
24.	37·31	1·17	0·26	60·71	—	99·45	2·20	99·25	—	—
25.	37·00	11·30	3·86	47·84	—	100	23·11	77·42	—	—
26.	37·14	44·49	—	18·37	—	100	70·85	29·26	—	—
27.	42·31	30·75	—	26·94	—	100	43·98	48·60	—	7·42
28.	73·43	4·08	—	0·72	20·98	99·21	6·50	1·17	89·25	2·29
29.	55·89	3·52	40·70	—	—	100·11	—	—	—	—
30.	56·00	3·08	40·92	—	—	100	—	—	—	—

		Te	Ag	Au	Pb	Ni	Summe
31.	Petzit ($Au_2Te + 3Ag_2Te$)	33·02	41·68	25·30	—	—	100
32.	Hessit (Ag_2Te)	37·27	62·73	—	—	—	100
33.	Altaït ($PbTe$)	38·26	—	—	61·74	—	100
34.	Melonit (Ni_2Te_3)	76·49	—	—	—	23·51	100
35.	Calaverit ($AuTe_2$)	55·53	—	44·47	—	—	100

	Fe_2O_3	PbO	CuO	Bi_2O_3	TeO_2	H_2O	Summe
36.	0·56	0·39	—	66·78	26·83	5·74	100·30
37.	1·26	—	1·04	68·78	25·45	3·47	100
38.	0·32	—	1·08	71·90	23·90	2·86	100·06
39.	—	—	—	70·69	26·60	2·71	100
40.	—	—	—	68·82	25·88	5·30	100

W. A. Roſs (1) corrigirt den von J. Nicoll (2) eingeführten Namen *Syepoorit* in *Jeypoorit* nach dem Fundorte in Rajpootana, Indien. Eine mit sehr wenig Material ausgeführte quantitative Löthrohranalyse ergab Ihm 82 Proc. Co, 7 Sb, 6 As und höchstens 5 S (3), während die von Middleton ausgeführte ältere Analyse zur Annahme der Formel CoS geführt hatte. Das Mineral findet sich in sehr kleinen Krystallen der Form $\infty O \infty \,.\, O \,.\, \infty O$. in einem innigen, sandigen Gemenge mit Magnetkies, Kupferkies und Quarz.

(1) Lond. R. Soc. Proc. **31**, 292. — (2) Dana, System of Min. 5th Edit., 47. — (3) Die Originalanalyse spricht von Kobalt-, Antimon- und Arsen-*Oxyd*, während aus dem Zusammenhang hervorgeht, daſs der Gehalt an Metall gemeint ist.

Ein von Des Cloizeaux aufgefundenes, von Adam Aarit, richtiger *Arit*, genanntes Mineral wurde von F. Pisani (1) analysirt. Es enthält :

S	As	Sb	Ni	Zn	Summe	Spec. Gew.
1·7	11·5	48·6	37·3	2·4	101·5	7·19.

Das amorphe (dichte ? d. Referent) Mineral findet sich, von Bleiglanz, Blende, Ullmanit und Quarz begleitet, am Berge Ar am Fuſse des Pic de Ger bei Eaux bonnes, Dep. Basses-Pyrénées. Nachdem die Analyse der Formel Ni(Sb, As) nahe kommt, ist das Mineral als selbstständige Species zu streichen und als ein arsenhaltiger *Breithauptit* zu bezeichnen.

A. Frenzel (2) bezieht drei Varietäten von *Arsenkupfer* aus Amerika, als Domeykit, Algodonit und Whitneyit bezeichnet, sämmtlich auf die Formel Cu_3As, indem Er die Abweichungen durch Beimengung von Arseneisen, gediegenem Kupfer und einem Sulfid erklärt. Als Begleiter wurden Kupfer, Rothkupfererz, Malachit, Quarz und ? Wawellit beobachtet.

1. Domeykit. Grube San Antonio bei Copiapo, Chile. — 2. Sog. Algodonit vom Lake superior, Nord-Amerika. — 3. Sog. Whitneyit, Cerro las Paracatas, Cigazuala, Mexiko. — 4. Werthe der Formel Cu_3As.

	Cu	As	Fe Mn	S	X [1]	Summe	Spec. Gew. [2]
1. (gef.)	70·16	25·89	3·50	0·49	0·45	100·49	6·700
2. (gef.)	72·02	28·29	—	—	—	100·31	7·207
3. (gef.)	72·99	27·10	—	—	—	100·09	7·547
4. (ber.)	71·72	28·28	—	—	—	100	—

[1]) Rückstand. — [2]) Bei 22°.

Ein neues Vorkommen von *Arsenkupfer* aus Sachsen, das A. Weisbach (3) beschreibt, ordnet sich, wie die von Th. Richter ausgeführte Analyse (71·7 Proc. Cu und 28·3 As neben einer äuſserst geringen Spur Fe) beweist, ebenfalls der Domeykit-Formel unter, differirt aber von dem aus Chile durch bedeutendere Härte (H = 5, anstatt 3·5) und eine stahlgraue (anstatt zinnweiſser) Färbung. Spec. Gew. = 6·81 bis 6·91, im Mittel

(1) Compt. rend. 76, 239; Jahrb. Min. 1873, 645. — (2) Jahrb. Min. 1873, 26. — (3) Jahrb. Min. 1873, 64.

aus drei Wägungen 6·84 bei 20°. Der Mineral ist demselben Porphyr aus dem untern Rothliegenden eingesprengt, welchem die bekannten Kupferbleche entstammen und bleicht, wie diese, die benachbarten Gesteinspartien. Der Porphyr wurde, 4 m mächtig, beim Absinken des Juliusschachtes in einer Teufe von 416 m im Gebiete des Steinkohlenwerks Brückenberg bei Zwickau angefahren.

F. Stolba (1) beschreibt eine lagenweise Verwachsung des *Rothnickelkieses* mit *Weifsnickelkies* von Michelsberg bei Plan, Kreis Eger, Böhmen.

F. Sandberger (2) hatte schon bei Gelegenheit Seiner Studien über Schwarzwälder Mineralien (3) ein rhombisches Arsenkobalteisen von Bieber, Hessen, erwähnt, dessen nähere Untersuchung Ihn nun bestimmt, für dasselbe, zusammen mit dem Mineral von Reinerzau bei Wittichen (4) und Rose's Arsenik-Kobalt von Schneeberg (5), den Namen *Spathiopyrit* (Quirlkies) einzuführen. Wir geben unten die von E. v. Gerichten ausgeführte Analyse des Vorkommens von Bieber (A), sowie behufs der Vergleichung die der Mineralien von Reinerzau (B) und von Schneeberg (C). Auf die Schwankungen in dem Verhältnisse zwischen As und S einerseits und den Metallen andererseits ist um so weniger Gewicht zu legen, als sie sich bekanntlich bei den tesseralen Speiskobalten wiederholen. Dagegen ist auffallend, dafs bei dem Spathiopyrit Ni sehr zurücktritt, während die tesseralen Species es regelmäfsig enthalten. Der Spathiopyrit von Bieber ist in quirlähnlichen Vierlingen der Form $\infty P . m\bar{P}\infty$ entwickelt und gewöhnlich auf *Speiskobalt* ($\infty O\infty . O$) aufgewachsen. Von letzterem theilt F. Sandberger ebenfalls eine von E. v. Gerichten ausgeführte Analyse (D) mit.

(1) Separatabdruck aus Sitzungsber. der math.-naturw. Classe der böhm. Ges. der Wissensch. — (2) Münchener Acad. Ber. 3, 185. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1022. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1868, 995. — (5) G. Rose, das krystallochemische Mineralsystem; Leipzig 1852, 53.

	As	S	Bi	Co	Ni	Fe	Cu	Summe	Spec. Gew.
A.	61·46	2·87	—	14·97	—	16·47	4·22	99·49	6·7
B.	69·53	0·32	0·83	22·11	1·58	4·63	1·78	100·28	6·91
C.	66·02	0·49	0·04	21·21	—	11·60	1·90	101·26	6·48
D.	74·84	1·70	—	8·28	8·50	4·45	3·24	101·01 [1])	7·1.

[1]) Nach Abzug von 3 Proc. metallisch beigemengten Wismuths.

J. B. Hannay (1) analysirte ein *Tellurmineral* (A.), das mit Arsenkies vorkommt und von Ihm auf die Formel $Te_2As_3S_7$ (B.) bezogen wird. Der Fundort ist unbekannt.

	Te	As	S	Summe
A. (gef.)	40·71	23·61	35·81	100·13
B. (ber.)	40·64	23·81	35·55	100.

B. Silliman (2) beschreibt *Wismuthglanz*, der mit Almandin, Hornblende, Quarz und Schwerspath, am Ausgehenden auch mit Wismuthocker und Bismutit in einem 2 m breiten und angeblich auf 700 m Entfernung zu verfolgenden Gange in Granite-Mining-District, Beaver County, Utah bricht. Ebenfalls aus Utah beschreibt Derselbe auch *Auripigment* und *Realgar*, mit Bleiglanz auf einem Gange.

F. Pošepný (3) bespricht die sogenannten *Röhrenerze* von Raibl. Es sind dies *Bleiglanz*stengel, die theils isolirt, theils mit Blende und Dolomit überzogen im Innersten von Geoden vorkommen. Die Längsaxe entspricht entweder einer der krystallographischen Hauptaxen oder der trigonalen Zwischenaxen. Die Entstehung dürfte auf Stalactitenbildung zurückzuführen sein.

H. B. Cornwall (4) fand in einer *Zinkblende* von Roxburg, Connecticut, 0·0245 bis 0·0255 Proc. Indium.

Nach F. E. Durand (5) ist die Krystallform des *Metacinnabarits* (6) vermuthlich rhombisch. Früher ward derselbe als amorph betrachtet.

(1) Chem. Soc. J. [2] 11, 989. — (2) Sill. Am. J. [3] 6 127. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1873, 84; Jahrb. geol. Reichsanst. 23, 372. — (4) Am. Chemist (1873) 4, 126. — (5) Aus Proc. of the California Academy of sciences in Sill. Am. J. [3] 6, 67. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1278.

A. Knop (1) glaubt, dafs das im serpentinisirten Gneifs von Horbach, Schwarzwald, in unregelmäfsigen Knollen auftretende *Nickelerz*, welches man bisher als nickelhaltigen Magnetkies bezeichnet hatte, theilweise nach der Formel $4 Fe_2S_3, Ni_2S_3$ zusammengezetzt ist. Dafs andere Erzvorkommnisse desselben Fundorts eine abweichende Zusammensetzung haben, beweist eine ältere Analye C. Rammelberg's (2), die wir des Vergleichs halber unter 6. den von G. Wagner ausgeführten (No. 1 bis 4) beisetzen. Knop's Formel erfordert die Werthe unter 5. Spec. Gew. des *Horbachits* = 4·43, des *Magnetkieses* von Horbach = 4·7.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
S	45·87	46·07	45·68	n. best.	45·9	40·08
Fe	41·94	41·62	42·15	42·18	42·8	55·96
Ni	11·52	12·44	n. best.	n. best.	11·2	3·86
Summe	99·83	100·13	—	—	99·9	99·85.

Beigefügt ist dem Knop'schen Aufsatze eine Discussion der *Magnetkiesformel*.

C. Reytt (3) beschreibt ein besonders schönes Vorkommen von *Rothgiltig* von Joachimsthal.

J. W. Mallet (4) publicirt die von C. E. Wait ausgeführte Analyse eines schön krystallisirten *Bournonits* von der Grube Herodsfoot bei Liskeard, Cornwall.

S	As	Sb	Pb	Cu	Fe	Summe	Spec. Gew.
19·359	0·469	23·577	41·949	13·268	0·679	99·301	5·826.

G. vom Rath (5) beschreibt einen ausgezeichneten Krystall Seines *Jordanits* (6), dessen Messung auf die früher schon angenommenen Winkel zurückführt. — L. Sipöcz (7) fand bei einer Analyse desselben Minerals folgende, der Formel $Pb_4As_2S_7$ entsprechende Werthe :

(1) Jahrb. Min. 1873, 520. — (2) Aus der ihren Resultaten nach im Jahresber. f. 1864, 262 u. 828 besprochenen Arbeit Rammelsberg's in Pogg. Ann. 121, 360. — (3) Im Ausz. Verh. geol. Reichsanst. 1873, 48. — (4) Chem. News 28, 271. — (5) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 6, 363. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1864, 825. — (7) Min. Mitth. 1873, 29; Jahrb. Min. 1873, 644.

As	Pb	S	Summe
12·78	69·99	18·18	100·95
12·86 [1])	68·95	18·13	99·94.

[1]) Aufserdem 0·11 Proc. Sb.

Nach B. Silliman (1) kommt *Enargit* an drei Localitäten im Tintic-District, Süd-Utah, etwa 128 km südlich von Salt Lake City vor: in den Shoebridge-Minen, dem Mammoth-Gang, Eureka Hill, und den Dragon-Minen, überall „metamorphischen krystallinischen Gesteinen der Granitfamilie" eingelagert. In den Shoebridge-Minen steht ein über Meter breiter Gang an, der bis 25 m Tiefe aus Enargit, Eisenkies, Quarz und etwas Schwerspath und angeblich in noch bedeutenderer Tiefe aus silberhaltigem Bleiglanz besteht. Das obere Erzgemenge ergab in einer Probe, die aber den mittleren Gehalt übersteigen dürfte, 0·841 Proc. Ag. Der Enargit ist theils derb, theils krystallisirt in der Form $\infty P . oP . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty$ bis 6 mm grofs. Eine von E. S. Dana ausgeführte Analyse ergab neben Spuren von Zn, Ag und eines unlöslichen Rückstandes die Werthe A, denen wir unter B die der Formel $3 Cu_2S, As_2S_5$ beifügen (2).

	S	Sb	As	Cu	Fe [1])	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	34·35	0·95	17·20	46·94	1·06	100·50	4·861 bis 5·111
B. (ber.)	32·5	—	19·1	48·4	—	100	—

[1]) Von beigemengtem Eisenkies stammend, auf welchen auch der Ueberschufs an S zu beziehen ist.

An den beiden anderen Localitäten tritt der Enargit nur in blätterigen oder derben Massen mit Kalkspath auf.

Oxyde (RO_2; R_2O_3; RO; R_2O; RO + R_2O_3).

A. Brezina (3) beschreibt *Bergkrystalle* von Nächling bei Waidhofen an der Thaya, Nieder-Oesterreich. Dieselben zeigen die Erscheinung der sogenannten Ausheilung schadhafter

(1) Sill. Am. J. [3] 6, 126. — (2) Wenn B. Silliman As_2S_3 anstatt As_2S_5 angiebt, handelt es sich wohl nur um einen Druckfehler. Der Referent. — (3) Min. Mitth. 1873, 136; Jahrb. Min. 1873, 642.

Flächen besonders schön. — E. Weifs (1) berichtet über *Quarzkrystalle* aus Wallis. — H. Laspeyres (2) schildert die zuerst von N. St. Maskelyne (3) an indischen *Quarzen* beobachtete Erscheinung des Farben-Schillerns an Stufen aus dem Nahethale.

F. Wibel (4) untersuchte, von F. Neelsen unterstützt, den *Faserquarz* vom Cap in einer braunen (A) und blauen (B) Varietät. Beide sind nach Ihm *Pseudomorphosen nach Krokydolith,* ersterer das Resultat einer langsamen Umwandelung mit einer vollständigen Umsetzung des FeO in Fe_2O_3, H_2O, letzterer das eines stürmischeren Processes, welcher theilweise FeO wegführte, einen Rest von Krokydolith dagegen noch unzersetzt zurückliefs. Aehnliche Vorgänge werden für die blauen Quarze (Mähren, Salzburg) und für Klaproth's Blaueisenstein (5) angenommen, für letzeren zudem auf die Wahrscheinlichkeit eines durch Verwechselung herbeigeführten Fehlers in Klaproth's Beschreibung aufmerksam gemacht. Die beiden Quarzvarietäten sind demnach Gemenge, die braune Varietät aus 57·46 Proc. Quarz, 41·79 Göthit, die blaue aus 96·5 Quarz, 2·5 Proc. Krokydolith und 1 Proc. Eisenoxydhydrat. Des Vergleichs halber fügen wir den Wibel'schen Analysen unter C. die des Krokydoliths von Strohmeyer (6) bei. Die mikroskopische Untersuchung rechtfertigt diese Auffassung, nach welcher das wichtigste und unbestrittenste Vorkommen eines *faserigen* Quarzes aus der Zahl der ursprünglichen Bildungen gestrichen würde.

	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	CaO	Na_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A.	57·46	37·56	—	—	—	5·15	100·17 [1])	3·05 bei 15°
B.	97·27	—	1·67 [2])	0·15	0·15 [3])	0·76	100 [4])	2·69 „ 15°
C.	50·81	—	33·88	0·02	7·03	5·58	99·81 [5])	—

1) Spuren von Al_2O_3 und P_2O_5. — 2) Sehr wenig als Fe_2O_3. — 3) Aus der Differenz bestimmt. — 4) Spur von Al_2O_3. — 5) Aufserdem 0·17 MnO und 2·32 MgO.

(1) Aus Sitzungsber. d. naturhist. Vereins d. Rheinlande u. Westphalens in Jahrb. Min. 1873, 90. — (2) Jahrb. Min. 1873, 941; 1874, 49. — (3) Nach einer Mittheilung G. vom Rath's in Zeitschr. geol. Ges. [illegible], 110 u. Pogg. Ann. Ergänzungsbd. [illegible], 384. — (4) Jahrb. Min. 1873, 367; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 185. — (5) Beiträge zur chem. Kenntnifs der Mineralkörper [illegible], 287. — (6) Pogg. Ann. [illegible], 153.

J. W. Mallet (1) publicirt eine von C. E. Wait ausgeführte Analyse des von D. D. Owen als *Novaculit* oder Ouachita-Wetzstein beschriebenen Materials von Hot Springs, Arkansas. Die Masse, von der nur wenig (1·63 nach 3, 3·56 Proc. nach 30 Minuten) in Natronlauge löslich ist, ist demnach wesentlich ein kryptokrystallinischer Quarz, der neben Spuren von K und Fe enthielt :

SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O	Summe	Spec. Gew.
99·635 [1])	0·113	0·087	0·165	100	2·649.

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

H. Möhl (2) berichtet über mehrere *Tridymit*-Vorkommnisse in vulcanischen Gesteinen, so wie in gefritteten Sandsteinen und als Ueberzug auf den Kluftwänden eines Gypsstockes. — K. Vrba (3) beobachtete *Tridymit* als mikroskopischen Einschlufs in Quarz unbekannten Fundorts. Das Object, eine geschliffene Bergkrystallplatte, wird von Klüften, die eine schalige Bildung des Krystalls andeuten, durchsetzt und in ihnen sowohl, als in den Schalen selbst, nach dem Innern des Krystalls hin seltener, findet sich der Tridymit als Aggregat kleiner Tafeln.

Ueber *Asmanit*, die rhombische Modification der Kieselsäure, siehe „Meteoriten."

Nach M. Barcema (4) kommen *Opale* von seltener Schönheit an der Hacienda d'Esperanza bei San Juan del Rio im Staate Queretaro, Mexico, vor.

F. M. Endlich (5) bespricht unter dem überflüssigen Namen *Pealit* einen *Opal*, der sich als Absatz des Upper Geyser Bassin am Firehole River bildet. Die von A. C. Peale ausgeführte Analyse einer milchweifsen Varietät ergab :

(1) Chem. News **38**, 272. — (2) Jahrb. Min. 1878, 458 u. 603. — (3) Aus Lotos in Jahrb. Min. 1878, 190; Verh. geol. Reichsanst. 1878, 99. — (4) Im Ausz. Sill. Am. J. **6**, 466. — (5) Aus 6th Annual Report Hayden's U. S. Geol. Survey in Sill. Am. J. [3] **6**, 66.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	Li_2O	X [1])	Summe	Spec. Gew.
95·84	Spur	2·68	Spur				1·50	100·02	2·4903.

[1]) Glühverlust.

Eine zweite lichtgrünbraune Probe gab 6·8 Proc. Wasser bei einem spec. Gew. = 2·0816.

R. Helmhacker (1) schildert die Diatomeenformen eines neu entdeckten 0·7 bis 1 m mächtigen *Kieselguhr*lagers im Dorfe Kražná, Gemeinde Chotovin bei Tabor, Böhmen.

A. Brezina (2) beschreibt *Anatas* und *Brookit* auf Gneiſs vom Pfitscher Joch, Tirol, N. v. Leuchtenberg (3) neue Formen am Brookit.

T. F. Gregory und G. H. F. Ulrich (4) geben kurze Berichte über das Vorkommen von *Zinnerzen* in Australien.

H. Fischer (5) weist mikroskopisch nach, daſs sich im *Antimonbeschlag* beide Modificationen des *Antimonoxyds* gleichzeitig bilden, nämlich die Formen des *Senarmontits* und des *Weiſsspieſsglaserzes*.

Greville Williams (6) bestimmte das specifische Gewicht des *Rubins* zu 3·95, das des *Sapphirs* zu 3·98. In einer anderen Arbeit desselben Verfassers (7) waren diese Zahlen fälschlich zu 3·53 bis 3·56 angegeben worden.

F. A. Genth (8) liefert eine umfassende Arbeit über *Korund*, seine Zersetzungsproducte und die ihn begleitenden Mineralien. Aus dem reichen Inhalte der Arbeit, die sich über alle Verhältnisse des Korund's, namentlich des amerikanischen, verbreitet, können wir nur die zahlreichen Analysen reproduciren, die wir um ihre Zusammengehörigkeit anzuzeigen, hier einrei-

(1) Verh. geol. Reichsanst 1873, 180. — (2) Min. Mitth. 1873, 49; Jahrb. Min. 1873, 645. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1873, 430. — (4) Lond. geol. Soc. Q. J. 29, 1 u. 5; Sill. Am. J. [3] 5, 187. — (5) Kritische mikroskopisch-mineralogische Studien 2. Fortsetzung. Freiburg; Verh. geol. Reichsanst. 1873, 255. — (6) Chem. News 28, 101. — (7) Lond. R. Soc. Proc. 21, 409; Phil. Mag. [4] 46, 314. — (8) Separatabdruck : Contributions from the Laboratory of the University of Pennsylvania Nr. 1; Verh. geol. Reichsanst. 1873, 318.

ben, ohne Rücksicht auf die systematische Stellung der analysirten Mineralien.

A. Gesteine. 1. *Olivingestein* von der Culsagee-Grube bei Franklin, Macon County, Nord Carolina, C. U. Shepard's (1) Villarsit-Fels, analysirt von Th. M. Chatard. — 2. *Gestein* aus serpentinisirtem Olivin, mit Plagioklas gemengt bestehend, von der Cullakenee- oder Buck-Creek-Grube in Clay County. — 3. *Chloritschiefer*, Muttergestein des Korunds, von Gainesville, Hall County, Georgia, analysirt von G. A. König.

B. Begleitende Mineralien. 4. bis 13. *Spinell*, aus Korund entstanden; 4. Hindostan. 5. Ebendaher. 6. Derselbe nach Abzug des beigemengten unzersetzten Korunds. 7. Unreiner, mit Chlorit u. s. w. gemengter Spinell aus einem Schachte zwischen Unionville und Kennett Square, analysirt von G. A. König. 8. Culsagee-Grube, Adern in einem Chlorit, der mit dem unter Nr. 1. analysirten Gesteine auftritt; feinkörnige Varietät, von G. A. König analysirt. 9. Derselbe nach Abzug des beigemengten Chlorits und Korunds. 10. Gröber körnige Varietät von demselben Fundorte, von G. A. König analysirt. 11. Dieselbe nach Abzug der Beimengungen. 12. Grobkörnige oder krystallisirte dunkelgrüne Varietät von demselben Fundorte. 13. Dieselbe nach Abzug der Beimengungen. — 14. *Smaragdit* (?) von der Cullakenee-Grube, mit Feldspath und wenigen Körnern von Korund und Chromeisen eine dem Omphacit von Hof, Bayern, ähnliche Gesteinsart bildend. Nach einer späteren Bemerkung Genth's ist dies Mineral identisch mit dem von Smith (2) als Zoïsit beschriebenen. Von Th. M. Chatard analysirt. — 15. und 16. *Zoïsit* von der Cullakenee-Grube. 15. Grünlich-weiſse Varietät, aus rosenrothem Korund entstanden, von G. A. König analysirt. 16. Graulich-weiſse Varietät aus blaugrauem Korund entstanden, der im Kerne noch erhalten ist. Es ist dieser Zoïsit mit Silliman's und Brush's (3) Unionit identisch. — 17. bis 19. *Feldspath.* 17. Schneeweiſser oder bläulichweiſser gestreifter, deutlich spaltbarer Feldspath, mit Hornblende gemengt, frei von Korund, von der Cullakenee-Grube, analysirt von König. 18. Ebendaher, feinkörnig, vermuthlich aus Korund entstanden, analysirt von Th. M. Chatard. Die Feldspathe Nr. 17. und 18. ordnen sich der *Andesit*-Formel unter. 19. *Oligoklas* in gelblichen und braunweiſsen Körnern, selten mit erkennbaren und dann gestreiften Spaltungsflächen, schlieſst Korund und ein zweites Mineral, vermuthlich Spinell, ein; Unionville, Pensylvania, analysirt von Th. M. Chatard. — 20. bis 22. *Fibrolith* als Pseudomorphose nach Korund von Mineral Hill, Delaware County, Pennsylvania; 20. und 21. beinahe rein, 22. vollkommen rein. — 23. *Staurolith* von der Culsagee-Grube, dem Damourit Nr. 33. in kleinen blauen Körnern eingelagert. — 24. bis 34. *Damourit*; 24. von Unionville in sechsseitigen, aber

(1) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1161. — (2) Vgl. diesen Jahresber. unter „Zoïsit". — (3) Dana, System of Min. 5th Edition, 290.

wohl rhombischen Tafeln, mit Korund eng verknüpft, von G. A. König analysirt; 25., 26. und 27. vollständige Pseudomorphosen nach Korund von demselben Fundorte; 28. grünlichweifse kryptokrystallinische Varietät desselben Fundorts, von G. A. König analysirt; 29. grauweifse Varietät, auf Korund aufsitzend, von Demselben analysirt, ebendaher; 30. Kern von Nr. 29.; 31. Zwischenlage zwischen 30. und 29., Mittel aus zwei von Th. M. Chatard ausgeführten Analysen; 32. Pseudomorphose nach Korund von Laurens District, Süd-Carolina; 33. weniger veränderte Pseudomorphose mit Einschlüssen von Staurolith (siehe Nr. 23.) und Titaneisen, analysirt von G. A. König; 34. Ueberzug über blauem Korund von Crowder's Mountain, mit Brauneisen bedeckt, analysirt von Th. M. Chatard. Der letzte unterscheidet sich durch einen höheren Wassergehalt ($3 H_2O$) von den übrigen ($2 H_2O$). — 35. *Ephesit*. Die Differenzen mit Smith's Analyse (1) werden durch die verschiedenen Mengen beigemengten Korunds erklärt. Von den *Lesleyit* (2) genannten Varietäten wurden eine weifse durch Genth (Nr. 36.) und Chatard (Nr. 37.), eine röthliche durch Genth (Nr. 38.) und König (Nr. 39.) analysirt und in allen Korundbeimengungen nachgewiesen. Genth pflichtet G. J. Brush's (3) Meinung bei, wonach Gemenge von Korund mit Damourit und Diaspor vorliegen würden, mit der Einschränkung, dafs, wie Er rechnerisch nachweist, die Annahme von Diaspor unnöthig ist. Eine dritte, von Genth (Nr. 40.) und König (Nr. 41.) analysirte Varietät, welche ein chloritisches Mineral beigemengt enthält, ist vermuthlich ein Gemenge von Korund mit Fibrolith. — 42. *Paragonit*. Die Analyse bezieht sich auf die schiefrige Matrix des Korunds vom Ochsenkopf, Sachsen, welcher, wie das Mikroskop zeigt, Rutil beigemengt ist. Wird demnach die Titansäure abgezogen, so bleibt (Nr. 43.) ein Paragonit zurück. — 44. bis 47. *Jefferisit* (4); 44. Breitblätterige Varietät von der Culsagee-Grube, von König analysirt; 45. Dieselbe von Chatard; 45a. eine grünbraungelbe kleinblätterige Varietät, ebendaher, analysirt von Chatard; 46. und 47. breitblätterige Varietät von West Chester, 46. von König, 47. von Chatard analysirt. — 48. bis 56. *Chlorit*. 48. und 49. gesetzter Chlorit von Unionville, 48. braunroth, 49. gelbgrau, ein Gemenge von Korund und Chlorit umgebend, analysirt von König; 50. und 51. feinblätteriger Chlorit, aus Damourit und Turmalin entstanden. Verglichen werden diese Analysen mit der unter „Lesleyit" reproducirten von A. R. Leeds; 52. bis 54. breitblätterige dunkelgrüne Varietät von der Culsagee-Grube bei Franklin, Nord-Carolina, 52. von Genth, 53. und 54. von Chatard analysirt; 55. und 56. feinblätteriger Chlorit ebendaher, von Genth analysirt. Beide zuletzt genannte Varietäten stehen im engsten Zusammenhange mit Korund, dessen Form sie bis-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1219, Analyse Nr. 5. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1219, Analyse Nr. 3a u. 3b. — (3) Appendix to the 5th Edit. of Dana's Mineralogy, 18. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1866, 916.

weilen noch deutlich erkennen lassen, wie er mitunter als Kern auftritt, ja selbst unter Verhältnissen, welche an eine Neubildung desselben glauben lassen, „als ob die Thonerde, bereit sich zu verbinden, aus Mangel an verwandten Stoffen von neuem krystallisirt wäre“. — 57. u. 58. *Kerrit*, ein neues Mineral, feinblätterig, blaſs gürngelb von der Culsagee-Grube; Genth bezieht es auf die Formel $2\,(3\,RO, 2\,SiO_2) + (R_2O_3, SiO_2) + 10\,H_2O$; Analysen von Chatard. — 59. und 60. *Maconit*, neues Mineral, dem Jeffersit ähnlich, von der Culsagee-Grube, Macon County, Nord-Carolina; die dunkelbraunen Blättchen schlieſsen Korund und ein triklines Mineral, vermuthlich Sphen, ein; Formel : $3\,RO, 2\,SiO_2 + 2\,(R_2O_3, SiO_2) + 5\,H_2O$, worin RO zu einem Sechstel = R_2O, analysirt von Chatard. — 61. und 62. *Willcoxit*, neues talkähnliches Mineral; weiſse, grünliche und gräuliche Blättchen mit einem Kerne von Korund; 61. von Shooting Creek, Clay County, Nord-Carolina, 62. von der Cullakenee-Grube, Clay County; die von König ausgeführten Analysen weisen auf die Formel $3\,(2\,RO, SiO_2) + 2\,(2\,R_2O_3, SiO_2) + 2\,H_2O$, worin zu RO auch etwa $^1/_5\,R_2O$ gerechnet ist. — 63. und 64. *Pattersonit* von Unionville. Die ältere Analyse von Sharples war, wie wir seiner Zeit betont haben (1), unrichtig, weshalb Genth sie wiederholte; 63. beinahe reines, 64. vollkommen reines Material. Die Analysen führen auf eine der des Thuringit und Aphrosiderit (2) nahestehende Formel : $2\,(3\,RO, SiO_2), 3\,(R_2O_3, SiO_2) + 6\,H_2O$. — 65. *Chloritoid* aus dem Pyrophyllitschiefer von Chatham County, Nord-Carolina. — 66. bis 79. *Margarit* : 66. Pseudomorphose nach Korund, mit Damourit überkleidet von Unionville, Mittel aus zwei Analysen reinsten Materials; 67. das Material ist aus der Nähe der Damouritbedeckung genommen und wahrscheinlich schon theilweise mit demselben verunreinigt; 68. eine etwas röthliche Varietät von demselben Fundorte, mit schwarzem Turmalin Korund bedeckend oder denselben in schmalen Adern durchsetzend; 69. eine der vorigen ähnliche Varietät von demselben Fundorte, mit etwas Korund gemengt, von G. A. König analysirt; 70. dichte oder sehr feinkörnige Varietät, weiſs mit braungelben Eisenflecken, ebenfalls von Unionville; 71. dichte Varietät, oft noch mit unverändertem Korund gemengt, von demselben Fundorte, Analytiker Chatard; 72. und 73. von der Culsagee-Grube, Nord-Carolina, tritt in Blättchen mit weiſsem und röthlichem Korund in einem Gestein auf, das auſserdem einen stark kaolinisirten Feldspath, eine grünliche Hornblende und kleine Mengen eines chloritischen Minerals enthält; 72. von Genth, 73. von Chatard analysirt; 74. bis 76. von der Cullakenee-Grube, Nord-Carolina, 74. mit Dudleyit (siehe Nr. 81.) Kerne von Korund umgebend, von Chatard analysirt; 75. mit Zoïsit und Korund gemengte Varietät; 76. graugrüne Adern

(1) Vgl. unsere Anmerkung Jahresber. f. 1869, 1219. — (2) Jahresber. f. 1872, 1124.

bildend; 77. und 78. von Gainesville, Hall County, Georgia; ein Gemenge von Margarit (Nr. 77.) und einem erdigen Mineral (Nr. 80.) umgiebt Korund; ebenso durchzieht Margarit (Nr. 78.) in schmalen Adern das erdige Mineral; 79. von Dudleyville, Alabama, Korund umhüllend und zu Dudleyit (siehe Nr. 81.) sich zersetzend. — 80. *Erdiges Mineral* von Gainesville, Georgia, isabellgelb bis fleischroth, mit Quarz gemengt (vgl. Nr. 77. und 78.); die Werthe lassen sich auf die Formel $2\,(2\,RO, SiO_2) + (5\,R_2O_3, 4\,SiO_2) + 7\,H_2O$ beziehen. — 81. *Dudleyit*, ein neues Mineral von Dudleyville und der Cullakenee-Grube, weich, bronzefarben bis braungelb, Umwandlungsproduct aus Margarit (vgl. Nr. 74. u. Nr. 79.); die Zahlen werden auf die Formel $2\,(3\,RO, 2\,SiO_2) + (4\,R_2O_3, 3\,SiO_2) + 10\,H_2O$ bezogen.

Alle Analysen, bei denen das Gegentheil nicht ausdrücklich angegeben ist, rühren von F. A. Genth selbst her.

Ohne Beigabe quantitativer Analysen (und deshalb hier übergangen) werden noch folgende mit Korund vergesellschaftete Mineralien besprochen: *Diaspor, Bauxit, Gibbsit, Quarz, Opal, Turmalin, Cyanit, Pyrophyllit, Euphyllit, Lazulith.*

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	X [1])	Y [2])	Summe	Spec. Gew.
1. Olivinfels	41·58	0·14	—	7·49	49·28	0·11	—	—	1·72	—	100·66	—
2. "	35·19 [3])	0·64	—	9·70	40·99	—	—	—	13·48	—	100	—
3. Chloritschiefer	30·33	20·90	4·00	4·11	27·79	—	—	—	12·62	—	99·75	—
4. Spinell	—	48·87	17·30	23·53	6·86	—	—	—	—	4·31	100·87	4·208
5. "	—	48·10	18·17	23·25	6·66	—	—	—	—	4·31	100·49	—
6. "	—	45·17	20·30	26·79	7·74	—	—	—	—	—	100	—
7. "	1·26	54·61	4·10	10·67	13·83	—	—	—	—	16·24	100·71	—
8. "	1·14	60·08	9·49	9·33	16·74	—	—	—	—	—	99·96	3·766
9. "	—	54·32	11·51	11·16	19·05	—	—	—	—	—	100	—
10. "	1·56	62·38	7·79	11·89	14·98	—	—	—	—	—	100·41	3·797
11. "	—	56·58	9·66	14·60	16·88	—	—	—	—	—	100	—
12. "	—	68·08	1·75	11·02	19·29	—	—	—	—	—	100·49 [4])	3·695
13. "	—	66·63	1·80	11·35	19·86	—	—	—	—	—	100 [5])	—
14. Smaragdit (?)	45·14	17·59	—	3·45	16·69	12·51	2·25	0·36	1·34	—	100·33	3·120
15. Zoïsit	40·70 [6])	33·86 [7])	0·81 [7])	—	0·22	24·05	n. best.	n. best.	0·63	—	100·27	3·286
16. "	39·86	33·84	1·62	—	0·18	23·82	0·22	0·09	0·78	—	100·41	3·224
17. Feldspath	57·29	26·52	0·21	—	0·15	7·80	6·75	0·33	1·43	—	100·48	2·611
18. "	58·41	25·98	0·38	—	0·18	5·82	6·45	2·10	0·98	—	100·20	2·610
19. "	59·35	24·16	0·61	—	0·34	3·08	7·22	3·78	1·96	—	100·50	—
20. Fibrolith	37·76	60·27	0·98	—	0·18	0·44	—	—	0·73	—	100·46	3·286
21. "	37·62	60·91	0·94	—	0·24	0·40	—	—	0·62	—	100·73	—
22. "	37·37	60·52 [3])	0·90	—	0·25	0·38	—	—	0·48	—	100	—
23. Staurolith	27·91	52·92	6·87	7·80	3·28	Spur	—	—	1·59	—	100·37	3·711
24. Damourit	48·03	39·06	1·48	—	0·30	Spur	0·58	10·05	5·40	—	99·90	2·851

[1]) Glühverlust. — [2]) Korund. — [3]) Aus der Differenz bestimmt. — [4]) Außerdem 0·11 Proc. CuO. — [5]) Außerdem 0·11 CuO. — [6]) Eine zweite Bestimmung ergab 39·43 Proc. — [7]) Eine zweite Bestimmung ergab 34·92 Proc. Al_2O_3 und Fe_2O_3.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	X [1])	Y [2])	Summe	Spec. Gew.
25. Damourit	45·49	n. best.	2·34	—	—	—	0·32	9·88	3·89	—	—	—
26. „	45·57	34·88	2·94	—	0·33	0·40	0·87	10·16	5·30	—	100·90	2·843
27. „	45·86	37·65	0·59	—	0·55	0·31	0·80	10·40	4·74	—	100·90	—
28. „	45·73	37·10	1·30	—	0·34	Spur	0·88	10·50	4·48	—	100·33	2·857
29. „	45·73	36·30	0·83	—	0·54	0·74	0·58	10·49	5·17	—	100·38	2·832
30. „	46·93	35·18	0·61	—	1·32	0·13	0·76	10·74	4·77	—	100·44	2·779
31. „	46·60	32·89	2·54	—	2·01	Spur	0·54	10·39	4·81	—	99·28	2·760
32. „	45·71	34·12	3·45	—	0·71	0·48	0·49	10·36	3·67	—	99·99	—
33. „	45·62	35·93	2·93	—	0·34	Spur	0·71	9·40	4·93	—	98·36	2·867
34. „	43·51 [3])	37·85		—	0·31	0·42	1·04	11·35	7·73 [3])	—	102·21	2·860
35. Ephesit	31·34	55·55	1·04	—	Spur	3·82	3·27	1·68	5·12	—	100·72	—
36. Lesleyit	32·32	56·43	0·29	—	0·36	0·32	0·32	7·31	4·01	—	101·38	—
37. „	32·32	55·23	—	—	0·73		0·64	7·32	3·36	—	100·60	3·200
38. „	31·96	56·85		—	0·13	0·13	0·35	7·38	4·09	—	101·34	—
39. „	31·90	54·09	0·51	—	0·34	—	1·01	8·71	4·20	—	100·76	3·059
40. „	35·68	60·29	0·72	—	0·29	—	0·41	0·96	1·78	—	100·18	—
41. „	34·30	59·57	0·73	—	—	—	n. best.	n. best.	2·05	2·20	99·55	3·157
42. Paragonit	43·70	39·60	0·66	—	Spur	0·56	6·52	0·98	4·83	—	100·30 [4])	—
43. „	45·14	40·91	0·68	—	Spur	0·58	6·74	0·96	4·99	—	100	—
44. Jefferisit	33·93	17·38	5·42	0·50	23·43	—	—	—	19·17	—	100·18	—
45. „	33·77	17·56	5·61	0·50 [5])	22·48	—	—	—	20·30	—	100·22	—
45a. „	34·00	20·36	4·91	0·42	21·71	—	—	—	18·50	—	100·47	—
46. „	33·35	17·78	7·82	2·11	19·26	—	n. best.	n. best.	19·87	—	99·69	—
47. „	34·40	16·63	8·00	2·11 [5])	19.30	—	n. best.	n. best.	19·03	—	99·47	—

[1]) Glühverlust. — [2]) Korund. — [3]) Mittel aus 3 Bestimmungen. — [4]) Außerdem 3·50 Proc. TiO_2. — [5]) Aus Nr. 44. resp. Nr. 46. entnommen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	X [1])	Y [2])	Summe	Spec. Gew.
48. Chlorit	31·35	21·58	14·17	—	16·67	—	—	—	14·45	—	98·22	—
49. „	32·80	26·07	9·80	—	17·70	—	—	—	13·75	—	100·12	—
50. „	29·43	22·08	1·41	5·64	28·46	—	n. best.	—	12·40	—	99·42	—
51. „	29·59	22·18	1·33	5·77	28·54	—	n. best.	—	12·40	—	99·81	—
52. „	27·56	22·75	2·56	5·43	28·47	—	—	—	13·30	—	100·87	—
53. „	27·28	22·11	2·50	5·43	28·34	—	—	—	14·50	—	100·42	—
54. „	27·17	22·35	2·71	5·43	27·73	—	—	—	14·36	—	100·01	—
55. „	29·48	22·22	0·70	5·30	30·99	—	—	—	11·63	—	100·60	—
56. „	29·59	n. best.	0·64	n. best.	30·88	—	—	—	11·56	—	—	—
57. Kerrit	38·31	11·41	1·93	0·32	26·30	—	—	—	21·22	—	99·78	—
58. „	38·26	11·42	1·97	0·32	26·50	—	—	—	21·28	—	99·97	—
59. Maconit	34·24	21.41	12·28	0·32	14·30	—	0·58	5·49	11·81	0·20	100·69	—
60. „	34·20	21·66	12·54	0·32	14·61	—	0·50	5·91	11·90	—	101·77	—
61. Willcoxit	28·96	37·49	1·26	2·44	17·35	—	6·73	2·46	4·00	—	100·69	—
62. „	29·50	37·56	1·40	2·38	17·20	—	6·24	2·42	3·32	—	100·02	—
63. Pattersonit	29·89	30·87 (Al_2O_3 + Fe_2O_3)		9·17	17·58	—	0·88	2·41	11·60	—	102·30	—
64. „	29·90	27·59	3·12	9·17	17·10	—	0·58	2·38	11·51	—	101·80	2·810
65. Chloritoïd	26·13	40·11	3·44	28·01	0·94	—	—	—	6·91	—	100·54	3·358
66. Margarit	32·19	49·62	—	0·91	0·41	7·31	4·78	0·57	3·93	—	100·22	3·012
67. „	33·46	n. best.	—	—	—	7·05	4·41	1·02	4·94	—	—	—
68. „	30·70	49·33	—	0·39	0·76	11·36	0·96	0·65	5·91	—	100·92	—
69. „	31·48	49·01	—	0·52	0·54	10·70	1·84 (Na_2O + K_2O)		3·94	2·00	99·54	—
70. „	30·45	50·86	—	0·42	0·37	12·13	1·72	0·25	4·48	Spur	100·68	3·047
71. „	31·29	47·24	—	0·35	0·33	10·36	2·66	0·24	5·92	—	99·94	3·000

[1]) Glühverlust. — [2]) Korund.

	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	FeO	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	X [1])	Y [2])	Summe	Spec. Gew.
72. Margarit	28·11	49·16	—	0·43	0·45	11·08	0·67	0·22	6·43	3·31	100·31	—
73. „	28·30	49·57	—	0·34	0·75	11·33	n. best.	n. best.	6·64	—	—	3·087
74. „	29·34	48·73	—	0·78	0·78	11·32	2·61	0·10	6·55	—	100·21	2·990
75. „	30·72	49·83	—	0·84	0·76	10·84	2·19	0·26	6·21	—	101·65	3·055
76. „	29·63	51·19	—	0·59	1·09	11·28	1·22	0·20	4·73	—	100·06	3·064
77. „	33·21	48·55	—	0·46	0·39	10·04	1·64	1·39	4·59	Spur	100·27	—
78. „	32·15	49·28	—	0·57	0·63	11·09	1·18	1·04	4·16	—	100·14	3·004
79. „	28·71	52·44	—	0·39	0·74	11·52	0·67	0·20	5·40	—	100·45	3·085
80. Erdiges Mineral	28·84	39·65	2·12	—	1·26	14·75	0·48	1·60	10·41	—	101·28 [3])	2·851
81. Dudleyit	32·42	28·42	4·99	1·72	16·37	—	1·52	0·56	13·43	—	100·12	—

Aufserdem enthielt an Cr_2O_3 : 8. = 3·23; 9. = 3·96; 10. = 1·81; 11. = 2·28: 12. = Spur; 13. = Spur; 14. = 0·79; 76. = 0·13.

Spuren von Li_2O in 15., 16., 24. bis 43., 50. und 51., 59. bis 64., 66., 69. bis 71., 73. bis 75., 77. und 78.; in 68. = 0·36, in 72. = 0·45, in 79. = 0·38, in 81. = 0·19 Proc.

Spuren von Mn in : 1., 4., 5., 12., 15., 16., 23., 35., 56., 65.; von Ni in 45. und 56., von Co in 1. und 56.

Quantitativ bestimmbar enthält : 1. = 0·34; 12. = 0·24; 13. = 0·25; 14. = 0·21; 44. = 0·35; 45a. = 0·57 NiO. —
20. = 0·10; 22. = 0·10; 55. = 0·17 MnO. —
52. = 0·30; 53. = 0·41; 54. = 0·26 NiO, CoO und MnO; 55. = 0·11; 57 = 0·29; 58. = 0·32; 59. = 0·11; 60. = 0·13 NiO und CoO.

[1]) Glühverlust. — [2]) Korund. — [3]) Aufserdem 2·17 Proc. Quarz.

Dieser reichen Analysenreihe seien nur noch Genth's Schlufssätze beigefügt. Gleichzeitig mit der Bildung des chromeisenhaltigen Olivinfelses (später theilweise in Serpentin u. s. w. umgewandelt) schied sich Thonerde als Korund aus. Dieser wandelte sich später in eine grofse Anzahl Mineralien, Spinell, Fibrolith, Cyanit, vielleicht Feldspath, Turmalin, Damourit, Chlorit und Margarit, um. Ein Theil dieser Umwandlungsproducte existirt noch in der Form mächtiger Lager von Glimmer- (Damourit-) und Chloritschiefer, während ein anderer Theil derselben sich weiter zu Pyrophyllit, Paragonit, Bauxit, Lazulith u. s. w. umsetzte. Genth betont die Schwierigkeit der näheren Discussion dieser Umwandlungen, die in der Schwerlöslichkeit des Korunds begründet ist, um so mehr als einschlägige Experimente nur wenige Resultate ergaben.

Auch L. Smith (1) publicirt geologische Details über das *Korund*vorkommen (2) in Nord-Carolina, Georgien und Montana, Nord-Amerika, im Vergleich zu den kleinasiatischen Lagerstätten. Von den begleitenden Mineralien analysirte Er mehrere; wir theilen die Resultate dieser Analysen gehörigen Ortes mit (3).

Cl. Winkler (4) publicirt die Analysen des *Uranosphärits*, die der A. Weisbach'schen (5) Charakteristik zu Grunde gelegen haben.

1. Minder reines Material; 2. dieselbe Analyse nach Abzug der fremden Beimengungen auf 100 reducirt; 3. völlig reines Material; 4. Werthe der Formel $2 U_2O_3$, Bi_2O_3, $3 H_2O$:

	U_2O_3	Bi_2O_3	H_2O	Co_2O_3	Fe_2O_3	$CaCO_3$	As_2O_5	X[1])	Summe
1. (gef.)	43·79	38·39	4·84	4·22	2·75	1·15	1·82	1·05	98·01
2. (corr.)	50·32	44·12	5·56	—	—	—	—	—	100
3. (gef.)	50·38	44·84	4·75	—	—	—	—	—	99·97
4. (ber.)	52·65	42·41	4·94	—	—	—	—	—	100

[1]) Quarz.

G. C. Laube (6) beschreibt gesetzmäfsige Streifungen an synthetischen *Eis*krystallen.

(1) Sill. Am. J. [3] 6, 180; Compt. rend. 76, 356 u. 439. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1161. — (3) Vgl. diesen Jahresber. unter Feldspath, Zoïsit, Glimmer und Chlorit. — (4) J. pr. Chem. [2] 7, 1. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1099. — (6) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 68, 29.

E. S. Breidenbaugh (1) analysirte eine Reihe von Mineralien, welche sich auf der *Magneteisen*lagerstätte der Tilly-Fosterminen in Putnam County, New-York, vorfinden. Wir reproduciren die Analysen unter den betreffenden Mineralspecies (2).

A. Pichler (3) beschreibt *Spinelle* (O, mOm, mitunter ∞O), die mit weifsem Glimmer und braunem Quarze in einem aus dem Glimmerschiefer von Sterzing stammenden Brauneisensteine vorkommen.

C. Friedel (4) analysirte krystallinische Blättchen, die auf Thon aufsitzen und alten Etiquetten zu Folge Graphit aus Sibirien und Böhmen sein solllten, und fand folgende Zusammensetzung (A.), welche Er unter Einführung des Namens *Delafossit* auf die Formel Cu_2O, Fe_2O_3 (B.) bezieht.

	Fe_2O_3	Al_2O_3	Cu_2O	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	47·99	3·52	47·45	98·96	5·07 bei 25°
B. (ber.)	52·84	—	47·16	100	—

H. Laspeyres (5) wies mehrere neue Fundorte des *Lithiophorits* (6) nach.

Silicate.

R. Helmhacker (7) beschreibt *Mangankiesel*, ein für Böhmen neues Mineral, von einem Gange in krystallinischem Kalke von Běleć bei Husinec, Böhmerwald.

Nach F. Pisani (8) enthält ein durch besondere Frische ausgezeichneter *Jeffersonit* von Franklin, New-Jersey :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MnO	FeO	MgO	ZnO	X [1])	Summe	Spec. Gew.
45·95	0·85	21·55	10·20	8·91	3·61	10·15	0·35	101·57	3·63.

[1]) Glühverlust.

(1) Sill. Am. J. [3] **6**, 207. — (2) Vgl. diesen Jahresber. unter Hornblende, Glimmer, Serpentin, Chondrodit und Dolomit. — (3) Jahrb. Min. 1873, 56. — (4) Compt. rend. **77**, 211. — (5) Jahrb. Min. 1873, 164. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1283; f. 1871, 1144. — (7) Min. Mitth. 1873, 278. — (8) Compt. rend. **76**, 237; Jahrb. Min. 1873, 644, hier mit Druckfehlern.

L. Sipöcz (1) fand in einem *Bustamit* von Rézbanya, Ungarn :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Summe
47·44	1·17	6·54	23·13	1·16	21·02	100·46.

A. R. Leeds (2) analysirte eine mit Dana's *Leukaugit* (3) identische *Augit*varietät aus dem Kalkspathe von Amity, New-York :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
50·05	7·16	0·56	14·48	25·63	1·66	99·54	3·26.

G. vom Rath (4) liefert eine eingehende krystallographische Charakteristik der verschiedenen Abarten vesuvischen *Augits*. Er unterscheidet unter den aufgewachsenen Krystallen folgende Varietäten, deren krystallographische Beschreibung wir hier übergehen müssen. Hinzu zu rechnen wären noch die eingewachsenen Krystalle, welche gewöhnlich weder morphologisch noch physikalisch grofse Verschiedenheiten zeigen : Gelbe Varietät, spec. Gew. = 3·277; Fassaïtähnliche, spec. Gew. = 3·244; Diopsidähnliche, spec. Gew. = 3·115, weifse; dunkelgrüne; schwarze, spec. Gew. = 3·259. Ferner bestimmte G. vom Rath das spec. Gew. der losen Augite, die sich theils glattflächig und unverändert (A.), theils oberflächig zu einer halb blasigen Masse umgeschmolzen (B.) bei den Montirossi bei Niccolosi (Eruptionskegel von 1669) neben Labrador und Olivin vorfinden. Spec. Gew. : A. = 3·358, B. = 3·211. Endlich macht G. vom Rath darauf aufmerksam, dafs die von Monticelli und Covelli in Ihrem bekannten Prodromo della Mineralogia Vesuviana beschriebenen Mineralspecies Topas, Prehnit und Turmalin ebenfalls nur Augit sind.

Derselbe (5) analysirte die durch Sublimation in vesuvischen Auswürflingen gebildeten Krystalle von *Augit* und *Hornblende*. No. 1. und 2. entstammen einem Auswürflinge der

(1) Min. Mitth. 1873, 31. — (2) Sill. Am. J. [3] 6, 24. — (3) Dana, System of Min. 5th Edition, 216 u. 218. — (4) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 6, 337. — (5) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 6, 229.

Eruption von 1822 mit allen Anzeichen gleichzeitiger Bildung, mitunter in paralleler Stellung verwachsen. No. 3. ist einem vermuthlich einer vorhistorischen Eruption entstammenden Leucitophyrblock entnommen.

1. Grüner Augit; 2. Braune Hornblende; 3. Schwarze Hornblende:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	X[1])	Spec. Gew.
1.	48·4	5·6	—	9·5	22·9	13·7	—	0·26	3·252
2.	41·7	8·3	14·7	—	14·5	16·5	4·4 [2])	0·24	3·112
3.	41·7	9·5	17·7	—	13·4	13·4	4·3 [2])	0·30	3·235 bei 20·5°

1) Glühverlust. — 2) Aus der Differenz bestimmt.

J. V. Janovsky (1) untersuchte ein *hornblendeähnliches Mineral,* das mit Quarz, Eudialyt, Nephelin, etwas Magneteisen, monoklinem und triklinem (2) Feldspath als Gemengtheil eines Gesteins der westgrönländischen Insel Kikkertarsursurok vorkommt.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	X[1])
44·24	1·80	4·27	29·46	2·21	3·11	8·84	0·88	1·31	2·33	1·35
44·06	nicht	bestimmt				8·78	nicht	bestimmt		
44·27	n. bestimmt		29·38	—	3·08	8·82	„		„	

1) Glühverlust; Summe 99·75.

Da der von K. Vrba angefertigte Dünnschliff Apatiteinschlüsse erkennen läſst, so ist die Phosphorsäure neben 2·76 CaO als Apatit zu berechnen, wodurch nur 6·08 CaO dem Silicat verbleiben.

E. S. Breidenbaugh (3) analysirte *Strahlstein* (A.) und *Enstatit* (B.) von der Magneteisenlagerstätte der Tilly-Fosterminen, Putnam County, New-York (4).

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A.	57·44	1·13	4·33	0·15	22·59	13·29	Spur	Spur	1·52	100·45	—
B.	54·17	3·30	9·94	0·24	31·99	0·99	0·16	0·32	0·13	101·24	3·29.

A. R. Leeds (5) fand in einem *Anthophyllit* vom Star Rock, Concord, Delaware County, Pennsylvania:

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1230 u. 1458. — (2) Nach der ersten Notiz enthält das Gestein nur Plagioklas. — (3) Sill. Am. J. [3] 6, 211. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1161. — (5) Sill. Am. J. [3] 6, 25.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
55·12	0·55	8·20	0·83	0·75	31·18	1·01	1·55	2·21	100·90	3·20.

L. R. v. Fellenberg (1) analysirte vier *Nephrite* (2), welche H. v. Schlagintweit in Centralasien gesammelt hatte. Der Fundort sind Brüche in der Nähe von Gulbashén, einem Halteplatze auf der rechten Seite des Karkáshflusses im Künlüngebirge, Breite 36°13′ N., Länge 78°15′ östlich von Greenwich, in einer Höhe von 3725 m. Eingelagert ist das Material einem Gneiſse. Im Contacte tritt Diorit auf, der den Gneiſs in der Nähe mehrfach durchzieht.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	SiF_4	H_2O	Summe
1.	59·30	0·53	—	0·70	0·55	10·47	25·64	1·02	1·28	0·62	100·11
2.	59·50	0·75	—	1·35	0·79	11·60	24·24	1·57	—	0·85	100·65
3.	58·42	0·70	—	0·67	0·46	13·85	24·39	0·10	0·60	1·20	100·39
4.	59·21	0·50	0·34	0·97	0·53	14·61	23·55	0·19	—	0·78	100·68

Spec. Gew. 1 = 2·972 bei 4·4°; 2 = 2·957 bei 7·5°; 3 = 2·980 bei 17°; 4 = 2·974 bei 20°.

Die Analysen ergeben für Kieselsäure = SiO_2 Werthe, welche zwischen den Verhältnissen

SiO_2 : MgO : CaO = 3 : 3 : 1 und 10 : 10 : 4

schwanken. Von den physikalischen Eigenschaften sei die der Nachhärtung hervorgehoben, die eine leichte Verarbeitung des Materials an Ort und Stelle ermöglicht, während ältere Proben die Härte = 6·5 besitzen. Schlagintweit's Begleitworte besprechen auſserdem namentlich die ethnologische Wichtigkeit des Nephrits.

H. Fischer (3) beschreibt die Zerkleinerung eines widerspänstigen *Nephrit*blockes durch rasche Abkühlung nach vorausgegangenem Glühen und glaubt in dieser bekanntlich auch bei anderen zähen Mineralspecies erfolgreichen Behandlungsart einen Fingerzeig für die Verarbeitung des Materials in praehistorischen Zeiten finden zu dürfen.

(1) Münch. Acad. Ber. 3, 227; Arch. Pharm. [3] 4, 133. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1289; f. 1871, 1146. — (3) Min. Mitth. 1878, 185.

Nach E. v. Dingestedt (1) enthält ein durchsichtiger, blafsgelber *Olivin* vom Vesuv :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Summe	Spec. Gew.
42·30	0·42	5·01	51·64	1·08	100·45	3·261.

H. B. Cornwall (2) bestimmte das spec. Gew. des *Willemits* an durchsichtigen Krystallen von Franklin, New-York, zu 4·25 bis 4·29.

A. Frenzel (3) beschreibt von Johanngeorgenstadt ein mit *Kieselwismuth* chemisch identisches Mineral, welches aber nach Seinen und P. Groth's Untersuchungen monoklin krystallisirt und mit dem Namen *Agricolit* belegt wird.

A. Analyse. B. Werthe der von vom Rath (4) für Kieselwismuth aufgestellten Formel :

	SiO_2	Bi_2O_3	Fe_2O_3[1]	Summe
A. (gef.)	16·67	81·82	0·90	99·39
B. (ber.)	16·25	83·75	—	100.

[1]) P_2O_5 konnte nicht nachgewiesen werden (vgl. v. Rath).

Einer späteren Notiz (5) zu Folge ist der Agricolit identisch mit Werner's *Arsenikwismuth*.

F. Sandberger (6) greift in Seiner später zu erwähnenden Arbeit über Dolerit die Tschermak'sche *Feldspaththeorie* in dem Sinne an, als setze dieselbe *„eine parallele Verwachsung von Anorthit- und Albitlamellen“* voraus. G. Tschermak (7) verwahrt sich gegen diese Auffassung Seiner Ansicht durch Citate aus Seiner ersten Abhandlung (8), in der es unter Anderem heifst: *„Bei den Feldspathen dieser Gruppe (Albit, Anorthit) giebt es keine Verwachsung . . ., sondern jene innige Mengung, wie sie bei isomorphen Körpern vorkommt . . . Die Feldspathe dieser Reihe sind isomorphe Mischungen.“*

J. Szabo (9) publicirt eine Bestimmungsmethode der *Feldspathe* durch Löthrohrreactionen.

(1) Min. Mitth. 1873, 130; Jahrb. Min. 1874, 86. — (2) Am. Chemist (1873) 4, 126. — (3) Jahrb. Min. 1873, 791. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1209. — (5) Jahrb. Min. 1873, 947. — (6) Münch. Acad. Ber. 3, 140. — (7) Min. Mitth. 1873, 285. — (8) Vgl. Jahresber. f 1865, 883. — (9) Verh. geol. Reichsanst. 1873, 184.

F. Fouqué (1) veröffentlicht mikroskopische Untersuchungen der Glaseinschlüsse in den *Feldspathen* der Santorinlaven.

R. Helmhacker (2) beschreibt *Orthoklas* und *Albit* von Klüften des Gneifses und Granulits im Böhmerwalde, die mit einem chloritähnlichen Minerale eingekleidet sind.

A. Brezina (3) publicirt krystallographische Studien über *Albit*. Unter Anderem beschreibt Er einen vorzüglichen Zwilling von Schmirn, Tirol, dem Bavenoer Gesetz am Orthoklas entspechend gebildet. — A. R. Leeds (4) analysirte einen *Albit* von Media, Delaware County, Pennsylvania, mit zarter Streifung und Mondstein ähnlichem Schimmer auf den Spaltungsflächen :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	X [1]	Summe	Spec. Gew.
67·70	19·98	Spur	1·47	0·11	8·86	1·36	0·08	99·56	2·59.

[1] Glühverlust.

Nach L. Smith (5) ist der den Korund von Nord-Carolina (6) begleitende Feldspath ein Andesin von folgender Zusammensetzung :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O
64·12	24·20	0·14	2·80	9·28.

Es weist aber diese Analyse, wie F. A. Genth (7) zeigt, vielmehr auf einen *Oligoklas* hin.

A. R. Leeds (8) analysirte einen in Zersetzung begriffenen *Feldspath* von Bare Hills, Maryland :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	H_2O	Summe
66·86	20·30	1·41	0·23	10·57	0·77	100·14.

Er ist geneigt, den Gymnit desselben Fundorts als ein Spaltungsproduct dieses Feldspaths zu betrachten : freilich ist diese Brücke wesentlich nur auf den Gehalt von 0·23 Proc. MgO basirt.

(1) Compt. rend. **77**, 1322. — (2) Min. Mitth. 1878, 283. — (3) Min. Mitth. 1878, 19; Jahrb. Min. 1873, 550. — (4) Sill. Am. J. [3] **6**, 25. — (5) Sill. Am. J. [3] **6**, 185; Compt. rend. **77**, 441. — (6) Vgl diesen Jahresber. S. 1160. — (7) Separatabdruck : Contributions from the Laboratory of the University of Pennsylvania **1**, 46. — (8) Am. Chemist (1873) **4**, 164.

Nach Th. Petersen (1) ist der Feldspath des Dolerits (2) vom Frauenberge bei Heubach an der kurhessisch-bayerischen Gränze ein *Andesin* von der Zusammensetzung unter A., die sich nach Abzug von Fe_2O_3, TiO_2, MgO und einer entsprechenden Menge CaO und SiO_2 als von anhängendem Titaneisen und Augit herrührend, zu den Werthen unter B. corrigirt :

	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3 FeO	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	X [1])	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	58·77	0·28	0·31	25·30	0·18	6·90	6·67	0·60	Spur	99·01	2·696
B. (corr.)	59·79	—	—	25·91	—	6·86	6·83	0·61	—	100	—

[1]) Glühverlust.

G. vom Rath (3) analysirte einen *Plagioklas* aus einer von Th. Wolf gesammelten „Andesitlava (4) von einem grofsen Lavastrome zwischen Riobamba und dem Tunguragua, linke Seite des Rio Chamba von Langlangchi (Ecuador)." Die Feldspathkrystalle liegen bis 4 mm lang und 1 mm dick mit Hornblende und fein vertheiltem Magneteisen in einer schwärzlichgrauen Grundmasse. Augit und Olivin fehlen gänzlich. Der Analyse (Mittel aus zwei Partialanalysen) A. sind unter B. die für 1 Ab + 2 An sich ergebenden Werthe beigefügt. Der Feldspath ist hiernach ein *Labrador*, der gewöhnlichen Annahme, dafs in den Andesiten Oligoklas enthalten sei, widersprechend.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	55·64	28·19	1·02	9·79	0·19	0·63	5·48	100·94	2·604
B. (ber.)	55·48	28·49	—	10·35	—	—	5·78	100	—

J. V. Janovsky (5) untersuchte einen *Plagioklas* aus einem grönländischen Gesteine (6). Während die Säuerungsverhältnisse auf einen Labrador hinweisen, ist der hohe Gehalt an Kalium auffallend.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	X [1])	Summe
57·63	24·32	3·92	7·65	0·68	4·03	2·41	0·12	100·76.

[1]) Glühverlust.

(1) Münch. Acad. Ber. 3, 143. — (2) Vgl. Geologie unter Dolerit. — (3) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 6, 378. — (4) Vgl. vorliegenden Jahresber. unter „Geologie, Andesit". — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 1453. — (6) Vgl. diesen Jahresber. S. 1168.

Weitere Feldspathanalysen, siehe unter „Geologie“ (Trachyt, Andesit).

A. Kenngott (1) beschreibt einen zweiten *Obsidian* aus Island (2) mikroskopisch.

J. W. Mallet (3) publicirt eine von J. A. Cabell ausgeführte Analyse der äufseren Rinde eines der Einwirkung vulkanischer Dämpfe ausgesetzten *Obsidians* von Lipari. In Natronlauge löste sich ein Drittel der untersuchten Substanz nach wenig Minuten auf.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	Fe_2Cl_6	H_2O [1])	H_2O [2])	Summe	Spec. Gew.
93·46	0·37	0·74	0·37	0·15	4·55	0·08	99·72	2·062.

1) Ueber 100°. — 2) Bei 100°.

Boussingault und Damour (4) untersuchten die Ursache der plötzlichen Aufblähung zu *Bimsstein,* welche der *Obsidian* bei höherer Temperatur erleidet, und finden sie in einer plötzlichen Entwickelung von Wasser- und Salzsäuredämpfen, letztere durch Einwirkung der Silicate auf die im Obsidian enthaltenen Chloride entstanden. Aus den analytischen Belegen reproduciren wir folgende Zahlen :

A. Glühverlust; B. directe Bestimmung des Wassers; C. der Salzsäure, die während des Schmelzens entweichen; D. Chlorgehalt, als HCl, berechnet *vor* der Schmelzung; E. *nach* der Schmelzung. Sämmtliche Werthe in Procenten der angewandten Substanz.

	A.	B.	C.	D.	E.
Vulkan Puracé (Pusambio) Columbia	0·556	—	—	—	—
Mexiko	0·211	—	—	—	—
Mexiko	0·630	—	—	—	—
Californien	0·104	—	—	—	—
Ecuador	0·118	—	—	—	—
Kaukasus	0·168	—	—	—	—
Cerro de las Navajas (Mexiko)	0·330	0·277	0·104	0·2550	0·0904
Island	0·450	0·394	0·0575	0·1936	0·0968
Mexiko	0·690	0·636	0·112	0·2497	0·0968
Ecuador	0·235	0·121	0·0186	0·0870	0·0662
Lipari	0·730	0·4713	0·144	0·2750	0·1327.

(1) Jahrb. Min. 1873, 394. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1294. — (3) Chem. News 28, 272. — (4) Compt. rend. 76, 1158; Ann. chim. phys. [4] 29, 543; Monit. scientif. 1873, 500.

Nach R. Helmhacker (1) ist das Muttergestein des gewöhnlich als *Bouteillenstein* (sog. Obsidian, Pseudochrysolith, Moldavit) bezeichneten Glases, wenigstens in Böhmen, ein dem Gneifse eingelagerter zersetzter Serpentin.

F. v. Kobell (2) nennt *Tschermakit* eine neue Mineralspecies, die sich der Feldspathgruppe anschliefst, wesentlich aber Magnesia neben Natron enthält. Dieselbe findet sich mit Kjerulfin (3) und Quarz bei Bamle, Norwegen, in derben, nach zwei sich unter 94° schneidenden Richtungen spaltbaren graulichweifsen Partien, die namentlich auf der vollkommenen Spaltungsebene diamantähnlichen Glasglanz besitzen. Der Tschermakit zeigt Zwillingsstreifung und phosphorescirt beim Erwärmen mit weifslichem Lichte, eine Eigenschaft, die v. Kobell auch am Oligoklas von Marienberg, Ytterby und Arendal nachweist. Härte = 6. Die Analyse führt zur Formel $6(\overset{II}{R}, \overset{I}{R}_2)O$, $2 Al_2O_3$, $15 SiO_2$. Trotz dieses geringen Gehalts an Säure ist das Mineral selbst nach längerem Kochen mit Säuren nur theilweise zersetzlich.

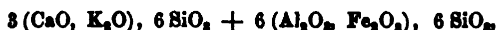
SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O [1]	H_2O	Summe	Spec. Gew.
66·57	15·80	8·00	6·80	2·70	99·87	2·64.

[1] Mit Spuren von K_2O.

Dem oben erwähnten Nephrite des Künlüngebirges (4) ist in gering mächtigen Lagen und in Form unregelmäfsiger Einschlüsse ein *Saussurit* eingelagert, den L. R. v. Fellenberg (5) ebenfalls analysirte.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
48·25	22·60	7·47	1·03	12·70	1·80	6·22	0·55	100·62	3·025 bei 7·5°.

Die Analyse führt für Kieselsäure = SiO_3 zu der Formel :



$$3(CaO, K_2O), 6 SiO_3 + 6(Al_2O_3, Fe_2O_3), 6 SiO_3,$$

worin $K_2O : CaO = 1 : 2$ und $Al_2O_3 : Fe_2O_3 = 5 : 1$.

(1) Min. Mitth. 1873, 281. — (2) Münch. Acad. Ber. 3, 345; J. pr. Chem. [2] 9, 411; Arch. Pharm. [3] 4, 458; Jahrb. Min. 1874, 187. — (3) Vgl. vorliegenden Jahresber. unter „Phosphate“. — (4) Vgl. vorliegenden Jahresber. S. 1164. — (5) Münch. Acad. Ber. 3, 227; Arch. Pharm. [3] 4, 188.

G. vom Rath (1) vervollständigt Seine Untersuchungen (2) über die quadratischen Formen des *Leucits*, namentlich behufs der Zurückweisung der von Scacchi (3) angenommenen Dimorphie zwischen eingewachsenem und aufgewachsenem Leucit. Gleichzeitig bespricht Er die von Scacchi zuerst beobachteten durch Sublimation unter Zerstörung alter Leucite in kleinen Hohlräumen gebildeten Leucite, weist auch für diese die Zugehörigheit der Kryställchen zum quadratischen Systeme und die chemische Identität durch eine mit sehr wenig Material (0·138 g) ausgeführte Analyse nach, die folgende Werthe ergab:

SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O
56·5	25·3	16·2	2·8.

Nach A. R. Leeds (4) ist das gewöhnlich als *Ekebergit* bezeichnete Mineral von Van Arsdale's Quarry, Bucks County Pennsylvania, ein *Wernerit* von folgender Zusammensetzung:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
47·47	27·51	Spur	1·20	17·59	3·05	1·40	1·48	99·70	2·708.

G. vom Rath (5) beschreibt als Analogie zu den Leuciten, die von Sanidin umrindet sind (6), einen 5 cm grofsen und 2 cm dicken *Mejonit*krystall, ebenfalls in einem vesuvischen Auswürfling, dessen Oberfläche durch ein Sanidin- und Sodalithgemenge rauh und gerundet erscheint.

J. V. Janovsky (7) analysirte grüne Körner eines *Gehlenits* von Orawicza (Nr. 1). Dieselben enthielten bis 3 mm grofse Körner von *Vesuvian* eingesprengt (Nr. 2) und waren mit einer amorphen weichen Kruste (Nr. 3) überzogen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
1 a.	32·39	18·53	1·25	3·61	37·65	6·69	—	0·51	100·63	2·997
b.	32·55	nicht bestimmt		3·70[1])	n. best.	6·52	—	n. best.	—	—
2.	36·31	23·36	2·99	0·51	25·32	5·19	3·35	2·12	99·15	—
3 a.	27·98	30·23	8·51	—	3·76[2])	0·55[3])	—	29·36	100·38	—
b.	28·17	n. best.	8·33	nicht bestimmt				29·51	—	—

[1]) Controlbestimmungen ergaben 3·42 und 3·56. — [2]) $CaCO_3$. — [3]) $MgCO_3$.

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 6, 198. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1113. — (3) Ebendaselbst. — (4) Sill. Am. J. [3] 6, 26. — (5) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 6, 381. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1115. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1454.

L. L. de Koninck (1) beschreibt von Salm-Chateau bei Ottrez einen mit Ottrellit vorkommenden Mangan*granat* in millimetergrofsen Krystallen (∞O), welcher neben Mn und Al nur 4·49 Proc. FeO und 1·98 Proc. Fe_2O_3 enthält.

Ueber die Muttergesteine der Pyropen, vgl. „Geologie (Serpentin)."

Nach C. W. Gümbel (2) ist v. Kobell's (3) *Monzonit nicht* homogen. Aufserdem macht Er darauf aufmerksam, dafs der Name bereits von Lapparent zur Bezeichnung eines Gesteins werwendet wurde.

F. Kottal (4) liefert eine weitere Analyse des mehrfach untersuchten (5) *Epidots* aus dem Sulzbachthale :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
37·00	22·10	13·80	0·33	25·15	0·03	0·26	98·67	3·51.

Nach G. vom Rath (6) stammt der von Marignac (7) als vesuvisch beschriebene *Epidot* von Ala oder Zermatt, so dafs Epidot bisher niemals auf vulkanischer Lagerstätte nachgewiesen wurde.

L. Smith (8) publicirt unter dem Namen „*Zoïsit*" die Analysen zweier Varietäten, einer lichtchromgrünen (A.) und einer schwarzen (B.) eines Minerals, welches den Korund von Nord-Carolina (9) begleitet. Für einen Epidot oder Zoïsit dürfte der Kieselsäuregehalt des Minerals, das C. U. Shepard (10) als Arfvedsonit beschrieben hat, zu hoch sein. Die helle Varietät hält Genth (11) für Smaragdit.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	H_2O
A.	45·70	24·01	4·56	0·52	13·44	8·03	2·91	0·60
B.	45·90	13·34	11·46	—	12·20	12·53	3·39	0·66.

(1) Nach einer Notiz H. Laspeyres' Jahrb. Min. 1873, 163 u. 319. — (2) Münch. Acad. Ber. 3, 58. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1153. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 66, 200; Ann. Chem. Pharm. 165, 360. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1116. — (6) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 6, 368. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1174. — (8) Sill. Am. J. [3] 6, 184; Compt. rend. 77, 440. — (9) Vgl. diesen Jahresber. S. 1160. — (10) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1098. — (11) Vgl. diesen Jahresber. S. 1152.

N. v. Kokscharow (1) bespricht einige Formen des *Berylls*. — Greville Williams (2) constatirte durch äufserst sorgfältige Versuche die Richtigkeit der Ansicht, dafs die färbende Substanz der *Smaragde Chromoxyd* ist (3). Kohlenstoff und Wasserstoff sind zwar vorhanden (in einem Beryll von ersterem 0·08 Proc., von letzerem 0·06 bis 0·11 Proc.), sind aber für die Färbung bedeutungslos. Ferner wurde das spec. Gew. einiger Substanzen vor und nach der Schmelzung bestimmt :

	Smaragd	Beryll	Bergkrystall
Vor der Schmelzung	2·69 bis 2·70	2·65 bis 2·66	2·65
Nach „ „	2·40	2·41	2·19 (im Mittel).

Künstliche Berylle, genau nach der Analyse der angewandten natürlichen zusammengesetzt, zeigten ein spec. Gew. von 2·42.

C. Rammelsberg (4) bestätigt durch mehrere Analysen die von A. v. Lasaulx (5) chemisch und mikroskopisch bewiesene Mengung vieler *Staurolithe* mit freier Kieselsäure, auf welche der schwankende Gehalt an SiO_2 in den Analysen zurückzuführen ist. Behandelt man solche an Kieselsäure reiche Varietäten mit HF, so wird die freie SiO_2 aufgelöst und der Rest giebt eine mit dem reinen Staurolith vom Gotthard übereinstimmende Zusammensetzung. In Staurolithen, die arm an freier SiO_2 sind, zersetzt die HF theilweise das Silicat, aber auch hier führt eine Summation der Bestandtheile im zersetzten und im unzersetzten Antheile auf eine gleiche Zusammensetzung (Nr. 5.).

1. und 2. Gotthard; 3. Pitkaranda : der nach Behandlung mit HF zurückbleibende Theil (61 Proc.). HF hatte neben 35·2 Proc. SiO_2 nur 1·3 Al_2O_3, 2·4 FeO und 0·1 MgO aufgelöst; 4. Bretagne. Ursprünglicher Gehalt an SiO_2 = 50·75 Proc.; 5. Bretagne.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1873, 422. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 21, 409; Phil. Mag. [4] 46, 314. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1215. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 127; Berl. Acad. Ber. 1873, 418. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1115.

	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	H_2O	Summe
1.	0·56	29·46	52·29	13·42	2·29	1·42	99·44
2.	30·24		52·59	13·86	2·81	1·60	101·10
3.	0·18	30·23[1]	52·85	14·65	2·41	—	—
4.	0·29	30·23	51·16	14·66	2·73	1·26	—
5.	1·00	31·76	50·03	14·18	2·07	0·96	—

1) Im Original offenbar irrthümlich : 20·23.

R. Helmhacker (1) fand den ersten böhmischen *Allanit* in titanitreichen Granitgängen des Gneifses von Běleć bei Husinec, Böhmerwald.

A. Frenzel (2) analysirte Kenngott's *Milarit* (3), der hiernach kein Zeolith ist, sondern sich auf die Formel 3 R_2O, 3 CaO, Al_2O_3, 18 SiO_2 beziehen läfst.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
71·12	8·45	11·27	7·61	1·55	100	2·59 bei 22°

G. vom Rath (4) beschreibt einen vorzüglich ausgebildeten *Glimmer*krystall der Combination R . $^2/_3$P2 . $^4/_3$P2 . ∞P2 . oP. vom Vesuv.

E. Ludwig (5) publicirt mehrere *Glimmer*analysen :

1. und 2. Kaliglimmer aus Ostindien, analysirt von L. Sipöcz; 3. Kaliglimmer von Bengalen, analysirt von S. Blau; 4. Magnesiaglimmer von Greenwood Fournace, New-York, analysirt von P. v. Hamm; 5. Magnesiaglimmer von Tscheborkul, Sibirien, analysirt von A. Zellner.

	F	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Li_2O	Na_2O	K_2O	H_2O
1.	0·12	45·61	36·36	1·33	1·07	0·66	0·46	—	n. bestimmt		4·98
2.	n. best.	45·81	36·78	1·05	n. best.	0·77	n. best.	—	0·79	9·22	4·72
3.	0·15	45·57	36·72	0·95	1·28	0·38	0·21	0·19	0·62	8·81	5·05
4.	Spur	40·81	16·47	2·16	5·92	21·08	—	—	1·55	9·01	2·19
5.	Spur	38·49	14·43	5·44	14·75	16·35	—	Spur	0·53	8·12	0·89

Summen : 3. = 99·93; 4. = 99·19; 5. = 99·00. Spec. Gew. : 1. = 2·830; 3. = 2·846; 5. = 3·004.

(1) Min Mitth. 1873, 277. — (2) Jahrb. Min. 1873, 797. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1302; f. 1872, 1124. — (4) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 6, 366. — (5) Min. Mitth. 1873, 31 u. 129; Jahrb. Min. 1874, 84.

E. S. Breidenbaugh (1) analysirte einen im auffallenden Lichte dunkelgraubraunen, im durchfallenden Lichte gelblich-grauen *Glimmer* von den Tilly-Fosterminen, Putnam County, New-York (2). Vier Analysen ergaben im Mittel neben Spuren von F :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
40·08	14·21	11·51	22·03	0·22	9·73	1·69	99·47.

L. Smith (3) untersuchte den *Margarit (Emerylith)*, der sich in Begleitung des Korunds von Nord-Carolina (4) vorfindet :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O.
32·41	51·31	10·98	2·48	2·13.

A. Frenzel (5) rechnet die *Nakrit*, *Pholerit*, *Steinmark* benannten Mineralien der Zinnerzlagerstätten zum *Gilbertit* und giebt folgende Analysen :

1. und 2. Derbe Varietät von grünlich- bis gelblichweißer Farbe, mitunter in Pseudomorphosen nach Topas; 1. Ehrenfriedersdorf; 2. Pobershau. — 3. Kugelige und sternförmige Aggregate, sowie sechsseitige Krystalltafeln, in der Regel kugelig gruppirt; mitunter in Pseudomorphosen nach Scheelspath und Apatit, von Ehrenfriedensdorf.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	F	H_2O	Summe	Spec. Gew.	Härte
1.	48·96	30·96	2·24	0·26	1·97	8·47	1·65	1·04	3·83	99·38	2·65 bis	1
2.	48·10	32·30	3·30	0·40	1·12	10·02	—	0·81	4·09	100·14	2·72	
3.	48·10	31·55	3·10	1·30	1·33	8·62	2·14	0·88	3·52	100·54	2.82	3

A. Kenngott (6) macht auf einen Fehler in der Berechnung der Igelström'schen Analyse (7) des *Manganophylls* aufmerksam.

H. Laspeyres (8) vertheidigt die von Ihm vorgeschlagene, von G. Rose angegriffene Zurechnung des *Ottrelits* zu den Glimmern (9).

(1) Sill. Am. J. [3] **6**, 207. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1161. — (3) Sill. Am. J. [3] **6**, 184; Compt. rend. **77**, 440. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1160. — (5) Jahrb. Min. 1873, 794. — (6) Jahrb. Min. 1873, 56. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1120. — (8) Jahrb. Min. 1873, 162. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1222.

E. C. C. Stanford (1) analysirte helle (A.) und dunkle (B.) Rollsteine, die aus durchsichtigem *Serpentin* bestehen und sich an den Küsten der Inseln Jona und Tiree (Schottland) vorfinden.

	SiO_2	CaO	MgO	FeO	MnO	H_2O	Summe
A.	37·20	5·03	36·73	5·39	4·19	11·42	99·96
B.	43·20	5·10	33·60	6·00	0·94	9·60	98·44.

E. S. Breidenbaugh (2) beschreibt mehrere *Serpentin*varietäten, welche sich auf der Magneteisenlagerstätte (3) der Tilly-Fosterminen, Putnam County, New-York, vorfinden.

1. Weifs, stengelig bis faserig; theils in kleinen Körnern dem Erze eingewachsen, theils kleine Spalten füllend und dann die Matrix von Magneteisen-, Chondrodit- und Chloritkrystallen bildend. — 2. Grün, in dünnen bald helleren, bald dunkeleren Lagen, mitunter stengelig in kleinen Spalten. Analysirt von C. A. Burt. — 3. Graugrün, in radialfaserigen Kugeln. Spec. Gew. = 2·4.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	42·28	0·86	2·57	—	40·29	1·35	Spur	0·48	12·52	100·35
2.	41·43	—	2·10	—	40·18	0·95	—	—	13·81	98·47
3.	39·38	1·56	13·87	Spur	32·25	—	0·17		11·90	99·13.

J. R. McD. Irby (4) analysirte ein sehr reines *Kieselzink* von Whythe County, Virginia :

SiO_2	ZnO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
23·949	67·883	8·133	99·965	3·338 bei 21°.

Nach B. Silliman (5) findet sich *Kieselkupfer* in einem 10 bis 14 m breiten Gange in Elko County, Nevada.

F. Ullik (6) analysirte ein Silicat (A.), das als Kluftausfüllung und als Einsprengung im Porphyr von Stein, Krain, vorkommt. Dasselbe läfst sich der *Kaolin*-Formel $Si_2Al_2H_4O_9$ unterordnen, unterscheidet sich aber von diesem im spec. Gew. und anderen physikalischen Eigenschaften. Gleichzeitig wurde der Porphyr in zwei Varietäten, einer graulichweifsen homogenen (B.) und einer grünlichgrauen (C.) Varietät mit deutli-

(1) Chem. Soc. J. [2] 11, 19. — (2) Sill. Am. J. [3] 6, 209. — (3) Vgl. diesen Jahresber. S. 1161. — (4) Chem. News 28, 272. — (5) Sill. Am. J. [3] 6, 131. — (6) Min. Mitth. 1873, 197.

chen Feldspathausscheidungen analysirt, und zwar sowohl in frischem als in zersetztem Zustande (B′. und C′.).

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A.	45·97	38·96	—	1·17	0·12	—	—	14·24	100·46	2·209 bei 23°
B.	78·55	12·32	0·41	0·43	0·37	6·49	1·97	—	100·54	—
B′.	76·08	14·26	0·50	0·61	0·41	n. bestimmt		0·78	—	—
C.	76·91	14·56	1·15	0·87	0·44	5·21	0·75	—	99·89 [1])	—
C′.	63·58	19·98	3·86	0·91	0·87	6·38	1·28	4·24	101·10 [2])	—

[1]) Nach Abzug von 2·8 Proc. eingesprengten Eisenkieses. — [2]) Das Original giebt die Summen C. = 100·89 und C′. = 100·10.

Auf welchen der Bestandtheile die Differenz entfällt, ist nicht ersichtlich.

A. Patera (1) analysirte zwei feuerfeste *Thone* aus dem Moräntscher Thale bei Laibach, Krain.

In Salzsäure unlöslicher Thon (kiesels. Thonerde)	94·00	91·50
Eisenoxydhydrat	1·50	2·91
Thonerdehydrat	2·75	5·25
Kalk, Magnesia, Kohlensäure	Spur	Spur
Wasser	1·75	0·34.

Th. Petersen (2) untersuchte die Zusammensetzung des zu Poonah, Ostindien, in Melaphyrmandelstein mit Apophyllit vorkommenden Poonahlits (A.) und bezieht die Resultate Seiner Analyse auf die *Scolezit*formel CaO, Al_2O_3, 3 SiO_2, 3 H_2O (B.). Auch Rammmelsberg (3) rechnet den Poonahlit (Punahlit) zum Scolezit.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
A. (gef.)	46·91	26·03	13·33	0·22	0·08	13·83	100·40
B. (ber.)	45·80	26·21	14·25	—	—	13·74	100.

E. Weiſs (4) beschreibt die Zeolithe aus dem Basalte vom Limperichkopfe bei Asbach. Unter den gemeinschaftlich in einem Hohlraum auftretenden ist *Phillipsit* (hier von besonderer Gröſse) der älteste, ihm folgt *Natrolith*, diesem *Apophyllit*.

A. Frenzel (5) trennt unter dem Namen *Limbachit* ein Mineral vom Kerolith ab, das sich auf Klüften des Serpentins von Limbach vorfindet.

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1873, 37. — (2) Jahrb. Min. 1873, 852. — (3) Handbuch der Mineralchemie 796. — (4) Aus Sitzungsber. des naturhist. Vereins d. Rheinlande u. Westphalens in Jahrb. Min. 1873, 319. — (5) Jahrb. Min. 1873, 789.

A. und B. Analysen. C. Werthe der Formel $3 MgO, Al_2O_3, 3 SiO_2, 3 H_2O$.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	41·42	22·09	n. best.	23·67	12·47 [1])	99·65	2·395
B. (gef.)	42·03	19·56	1·46	25·61	12·34	101·00	
C. (ber.)	39·38	22·54	—	26·26	11·82	100	

[1]) Bei 100° = 4·4 Proc.

H. Laspeyres (1) beschreibt als *Hygrophilit* ein grünes steinmarkähnliches Mineral, das sich in schiefrigen Nestern in den Quarzsandsteinen und Kieselkonglomeraten des untern Rothliegenden bei Wettin vorfindet. Härte = 2 bis 2·5; spec. Gew. = 2·670 bei 18°. Die Analysen, von denen Nr. 1. durch Lösen in Salzsäure, Nr. 2. durch Aufschliefsen mittelst Natriumcarbonat ausgeführt ward, ergaben aufser Spuren von TiO_2 folgende, der Formel $2(RO, SiO_2) + 3(Al_2O_3, 2 SiO_2) + 5 H_2O$ nahekommende Werthe :

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	48·784	31·920	3·145	1·065	1·718 [1])	5·678	1·364	9·015	102·684
2.	48·061	32·193	3·383	1·241	1·718	5·673 [2])	1·364 [2])	9·015	102·648

[1]) Aus Analyse Nr. 2. entnommen. — [2]) Aus Nr. 1. entnommen.

Die Abwesenheit von Fe_2O_3, P_2O_5, Ba und Sr wurde ausdrücklich constatirt.

Von den übrigen pinitartigen Mineralien unterscheidet sich der Hygrophilit durch seine Löslichkeit in Kalilauge und in Salzsäure, sowie durch bolartiges Zerfallen in Wasser. Letztere Eigenschaft bildet den Ausgangspunkt für sorgfältige Versuche über das Verhalten des Minerals zu Wasserdampf, die den Beweis liefern, dafs die lufttrockene Substanz in pulverförmigem Zustande bis 17 Proc. Wasser absorbiren kann. Bis 300° erhitzt, verliert die lufttrockene Substanz 4·5 Proc. H_2O; in heftiger Rothgluth beträgt der Gewichtsverlust 8·697 Proc., unter Berücksichtigung der gleichzeitigen Gewichtsvermehrung (durch Umwandlung des FeO in Fe_2O_3) einem Wassergehalte von 9·037 Proc. entsprechend. Die mikroskopische Untersuchung liefs viele grüne Poren erkennen, vermuthlich hohl, da sich beim Zerfallen in Wasser Gasbläschen entwickeln.

(1) J. pr. Chem. [2] 7, 278; Min. Mitth. 1873, 147; Jahrb. Min. 1874, 192.

P. Pusirewsky (1) nennt *Nefediewit* eine weifse bis rosenrothe amorphe Substanz, dem Steinmark ähnlich, die sich bei Nertschinsk mit Flufsspath in Kalkstein vorfindet. Trotz der bedeutenden Abweichungen, welche die Analysen unter einander zeigen, glaubt Pusirewsky die feste Formel $H_4MgAl_2Si_5O_{16}$ annehmen zu können. Härte = 1·5; spec. Gew. = 2·335 bei 18°. An Wasser giebt die Substanz 11·13 Proc. über Schwefelsäure, 19·13 Proc. bei 250°, 4·73 Proc. bei noch höherer Temperatur ab. In Wasser lösen sich 0·2 Proc., die alkalisch reagiren (Na_2O) und als Beimengung betrachtet werden.

G. vom Rath (2) beschreibt unter dem Namen *Chalkomorphit* kleine bis 4 mm lange Nadeln aus den Klüften eines Kalksteineinschlusses der Niedermendiger Lava. Gewöhnliche Formen hexagonale Säule mit Basis; ein Dihexaëder gab Gelegenheit das Axenverhältnifs zu berechnen (Hauptaxe : Nebenaxe = 1·8993 : 1). Härte = 5. Mit sehr wenig Substanz (0·26 g) gelang es nur folgende Bestandtheile zu bestimmen :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Glühverlust	Spec. Gew.
25·4	4·0	44·7	16·4	2·51 bis 2·57.

Der Glühverlust ist Wasser mit etwas Kohlensäure, einer Verunreinigung mit Kalkspath entstammend. Aufserdem enthält das Mineral Natron.

Die Formel für das von A. Weisbach (3) von der Grube „Weifser Hirsch“ bei Neustädtel, Schneeberg, beschriebene Uransilicat war nach einer von C. Winkler mit nur sehr wenig Material ausgeführten Analyse (A.) aufgestellt worden. Bessere Vorkommnisse (4) boten Veranlassung zu erneuten Untersuchungen (B. und C.), welche die Identität des Minerals mit Boricky's *Uranotil* (5) bewiesen.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1873, 420. — (2) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 6, 376. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1123. — (4) Jahrb. Min. 1873, 296. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1305.

	$CaCO_3$	CoO	CuO	$2Fe_2O_3, 3H_2O$	U_2O_3	SiO_2	As_2O_5	H_2O	Summe
A.	5·3	1·1	1·3	2·6	63·4	14·8	1·1	7·5	97·1

	CaO	U_2O_3	Fe_2O_3 Al_2O_3	SiO_2	H_2O	Summe	Spec. Gew.
B.	5·13	63·93	3·03	13·02	14·55	99·66	3·87 bei 3°.
C.	5·49	62·84	2·88	14·48	13·79	99·48	

A. Schrauf (1) beschreibt *Uranotil* (2), der mit Zeunerit (3) in Joachimsthal vorkommt. Seine Messungen führen auf ein monoklines System, während V. v. Zepharovich (4) ein rhombisches annahm.

Ueber *Hydrotachylyt* vergl. „Geologie (Basalt)."

A. R. Leeds (5) analysirte J. Lea's *Lesleyit* (6), der sich an der Lesleyfarm in Newlin Township, Chester County, Pennsylvania, mit Korund vorfindet.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	Li_2O	Na_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
30·62	21·73	0·42	5·01	29·69	0·11	0·14	12.26	99·98	2·718.

Derselbe (7) untersucht ein als Contactproduct zwischen Talk und Gymnit an den Bare Hills bei Baltimore auftretendes rhombisches Silicat *(Pyrosklerit?)* von graulicher, mitunter broncegelber Farbe :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	Na_2O Li_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
36·03	9·19	5·48	0·94	33·05	0·41	14·66	99·76	2·558.
35·84	9·85	5·21	1·21	32·93	0·41	14·53	99·98	

J. Rumpf (8) beschreibt *Pennin* aus dem Zillerthale. Die optische Prüfung erwies, daſs die durchsichtigen Tafeln an vielen Stellen einaxig, an anderen zweiaxig sind.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	X [1])	Summe
34·24	12·62	1·64	3·35	34·36	0·80	14·14	101·15.

[1]) Glühverlust.

L. Smith (9) analysirte zwei Varietäten von *Chlorit*, eine

(1) Min. Mitth. 1873, 138. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1305. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1134 und den vorliegenden Jahresber. unter „Arseniate". — (4) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1305. — (5) Sill. Am. J. [3] ●, 24. — (6) Vgl. Dana, System of Min. Appendix 18; Jahresber. f. 1869, 1219; diesen Jahresber. S. 1157, Analysen Nr. 36 bis 41. — (7) Sill. Am. J. [3] ●, 22. — (8) Min. Mitth. 1873, 33. — (9) Sill. Am. J. [3] ●, 184; Compt. rend. ●●, 440.

grofsblätterige (A.) und eine zerreibliche (B.), welche mit dem Korund von Nord-Carolina (1) vorkommen :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	H_2O
A.	27·00	21·60	16·63	22·00	12·30
B.	29·15	10·50	23·50	25·44	10·04.

E. S. Breidenbaugh (2) untersuchte einen *Chlorit*, der sich in einzelnen Krystallen und in krystallinischen Aggregaten auf der Magneteisenlagerstätte der Tilly-Fosterminen, Putnam County, New-York (3), vorfindet. Er erhielt im Mittel aus drei Analysen die Werthe unter A. Unter B. fügen wir die Analyse eines zweiten Silicates von demselben Fundorte bei, das sich vor dem Löthrohre aufblättert, im auffallenden Lichte eine dunkelgrüne und im durchfallenden Lichte eine lichtgrüne Färbung zeigt.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
A.	32·33	14·56	5·29	—	33·74	1·04	0·87	0·54	12·02	100·39
B.	37·33	7·58	9·62	Spur	33·56	—	—	—	11·63	99·72.

J. V. Janovsky (4) analysirte ein *chlorit*ähnliches Mineral aus Grönland. Das weiche, dunkelgrüne, im Strich weifse Mineral enthielt neben Spuren von F und SO_3 :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	H_2O	P_2O_5	Summe
30·32	17·90	7·71	29·88	1·28	12·28	0·11	99·48
29·82	17·96	7·47	29·40	1·22	nicht bestimmt		—

Silicate mit Titanaten, mit Boraten, mit Vanadinaten, mit Fluoriden und Chloriden.

F. Hessenberg (5) beschreibt schön entwickelte *Sphen*krystalle von der Eisbruckalp, Tirol. Beigefügt ist eine nach den verschiedenen gebräuchlichen Symbolen und den von den verschiedenen Autoren gewählten Grundformen geordnete

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1160. — (2) Sill. Am. J. [3] [illegible], 208. — (3) Vgl. diesen Jahresber. S. 1161. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1230. — (5) Im Ausz. Jahrb. Min. 1873, 182.

Tabelle aller am Titanite bekannten Flächen. — A. Pichler (1) berichtet über *Sphen* aus dem sogenannten Centralgneifse vom Kamme des Gebirges zwischen dem Brennerpasse und dem Pfitschthale.

F. Hessenberg (2) beschreibt neue Formen am *Axinit* von Botallack, Cornwall.

A. v. Lasaulx und A. Bettendorff (3) publiciren eine Fortsetzung Ihrer Untersuchungen des *Ardennits* (4), der wir aufser den Analysen die Resultate der von G. vom Rath herrührenden Krystallmessung entnehmen. Hiernach krystallisirt der Ardennit rhombisch mit den Grundverhältnissen $a : \bar{b} : \breve{c} = 0{\cdot}3135 : 1 : 0{\cdot}4663$ und den Formen : P, $\bar{P}^3/_2$, ∞P, $\infty\bar{P}^3/_2$, $\infty\breve{P}_2$, $\bar{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$. Die Werthe der neueren, nach besseren Methoden ausgeführten Analysen differiren nicht unwesentlich von der von uns früher mitgetheilten, namentlich durch Nachweis eines Gehalts an H_2O und an MnO anstatt Mn_2O_3. Nähern sie sich durch letztere Correctur der Pisani'schen Analyse (5) des *Dewalquits*, so bleiben doch die übrigen Unterschiede, namentlich der weit geringere Gehalt an Vanadin, den Pisani gefunden, bestehen, eine Differenz, welche Lasaulx in den von Pisani angewandten fehlerhaften Methoden begründet glaubt.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	V_2O_5	Cu P_2O_5	H_2O	Summe
29·60	23·50	1·68	25·88	1·81	3·38	9·20	Spur	4·04	99·09
29·89	n. best.	2·21	26·03	2·28	3·47	9·09	Spur	3·10	—

F. Pisani (6) wiederholt ebenfalls die Analyse Seines *Dewalquits* mit folgendem Resultate :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	CuO	As_2O_5	V_2O_5	X[1])	Summe
28·40	24·80	1·31	25·70	2·98	4·07	0·23	6·35	3·12	5·12	102·15.

[1]) Glühverlust; in Rothgluth entwickelt sich blofs 1 Proc., in höherer Temperatur unter gleichzeitiger Frittung der Substanz die angegebene Menge, woraus auf Verlust von O neben H_2O zu schliefsen wäre.

(1) Jahrb. Min. 1873, 60. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1873, 186. — (3) Pogg. Ann. 149, 241; Jahrb. Min. 1873, 124. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1126. — (5) Daselbst S. 1127. — (6) Compt. rend. 77, 329.

Nachdem die der Pisani'schen Arbeit beigegebenen von Ihm und Des Cloizeaux herrührenden krystallographischen Details ebenfalls auf ein rhombisches System hinweisen, so würde der wichtigste Unterschied zwischen Pisani's Dewalquit und Lasaulx's Ardennit im *Arsensäure*gehalt des ersteren bestehen.

A. Schafarik (1) hielt beim Meeting der British Association zu Bradford einen Vortrag über die *Constitution* derjenigen *Silicate,* die zugleich *Chlor* oder *Fluor* enthalten.

Nach E. S. Breidenbaugh (2) findet sich *Chondrodit* in mehreren Varietäten auf der Magneteisenlagerstätte der Tilly-Fosterminen, Putnam County, New-York (3). Eine braune (A.) und eine rothe (B.) Abart wurden analysirt, während von einer graubraunen, vielleicht nur einem Zersetzungsproduct der rothen Varietät, nicht genügendes Material isolirt werden konnte. In Form kleiner Körner durch das ganze Erz vertheilt häuft sich der Chondrodit in der Nähe der Spalten und in diesen selbst an. Er ist dann einem weifsen Serpentin (4) deutlich krystallinisch eingebettet.

	SiO_2	FeO	MgO	F	Summe [1])	O [2])	Summe [3])	Spec. Gew.
A.	35·42	5·72	54·22	9·00	104·36	3·79	100·57	3.2
B.	35·42	9·73	51·88	5·38	102·41	2·26	100·15	—

1) Unter Einrechnung des durch F vertretenen O. — 2) Aequivalent für F. — 3) Nach Abzug des entsprechenden O corrigirte Summe.

R. Helmhacker (5) beschreibt *Chondrodit* von einem böhmischen Fundorte : aus dem dolomitischen Kalke von Svinĕtic zwischen Vodňan und Bavorov, Böhmerwald.

Eine genauere Untersuchung des *Mikrosommits* durch G. vom Rath (6) hat die vorläufigen Mittheilungen A. Scacchi's (7) im Allgemeinen bestätigt. Das Mineral findet sich in den Poren der Auswürflinge der Eruption von 1872, wohl als Product der Einwirkung mit Chlornatrium beladener vulkanischer Dämpfe

(1) Chem. News 28, 210. — (2) Sill. Am. J. [3] 6, 212. — (3) Vgl. diesen Jahresber. S. 1161. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1175. — (5) Min. Mitth. 1873, 274. — (6) Berl. Acad. Ber. 1873, 270; Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 6, 372; Jahrb. Min. 1873, 544. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1147.

auf die Leucite und Augite der Laven. Mit ihm tritt nur noch Eisenglanz in den Poren auf. Die äufserst kleinen Kryställchen (etwa 1500 wogen 0·1 g) sind hexagonal und zeigen $\infty P . 0 P$, mitunter P mit der Mittelkante 43°40′, woraus sich Hauptaxe : Nebenaxen = 1 : 2·88 berechnet. Härte = 6, spec. Gew. = 2·60 bei 15°. Die Resultate der mit sehr wenig Substanz angestellten Analyse (A.) bezieht vom Rath auf die Formel ($^2/_5 K_2O$, $^3/_5 CaO$), Al_2O_3, $2 SiO_2$ + NaCl + $^1/_{12} CaO$, SO_3, den Werthen unter B. entsprechend, indem namentlich der Natriumgehalt etwas zu hoch und nur als NaCl vorhanden sein dürfte.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Cl	SO_3	Summe
A.	33·0	29·0	11·2	11·5	8·7 [1])	9·1	1·7	104·2
B.	33·0	28·3	10·5	10·4	6·3 [2])	9·8	1·7	100

[1]) Entsprechend 6·5 Na. — [2]) Na, nicht Na_2O.

Es ist demnach Mikrosommit ein krystallographisch dem Nephelin nahestehendes Glied der Sodalithgruppe.

Titanate; Niobate; Molybdate; Wolframiate.

Nach F. Sandberger (1) ist die den Doleriten beigemengte Eisenverbindung niemals Magneteisen, sondern *Titaneisen*. Th. Petersen (2) analysirte dasjenige aus dem Dolerite des Frauenbergs bei Heubach an der bayerisch-kurhessischen Gränze und fand folgende, der Formel $Fe_2O_3 + 6 FeTiO_3$ entsprechende Werthe :

TiO_2	FeO	MnO	MgO	Fe_2O_3	Cr_2O_3	Summe	Spec. Gew.
46·21	40·50	Spur	1·54	12·32	Spur	100·57	4·70.

F. Nies (3) beschreibt einen durch Gröfse ausgezeichneten *Titaneisen*krystall (Gewicht 2 kg), vermuthlich aus Norwegen stammend. Die von E. v. Gerichten ausgeführte, von

(1) Vgl. „Geologie (Dolerit)". — (2) Münch. Acad. Ber. 3, 146. — (3) Tagblatt der 46. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte 122.

A. Hilger (1) publicirte Analyse ergab das auffallende Resultat :

TiO_2	Fe_2O_3	FeO	Summe
46·42	52·67	1·07	100·16.

Es weist diese nach genau controlirten Methoden ausgeführte Analyse auf die Formel $3 Fe_2O_3, 5 TiO_2$ hin.

Von F. Hessenberg (2) liegt eine Fortsetzung (3) Seiner Studien über *Perowskit* vor. Der untersuchte Krystall zeichnete sich durch grofsen Formenreichthum (es war eine achtzählige Combination), zugleich aber durch Unvollzähligkeit im Auftreten der Flächen aus. Alle Messungen bestätigten den tesseralen Charakter des Minerals.

A. Stelzner (4) fand *Columbit* in einem granitischen Quarzstocke, der überreich an Beryll ist, bei San Roque in der Sierra von Cordoba, argentinische Republik. Das Mineral findet sich in kleinen undeutlichen Krystallen und in erbsen- bis bohnengrofsen Aggregaten und hat nach einer von M. Siewert ausgeführten Analyse folgende Zusammensetzung :

X[1])	WO_3	CuO	CaO	MgO	FeO	MnO	Summe	Spec. Gew.
77·73	0·29	0·84	1·52	0·35	14·98	6·13	101·34	5·62 bis 5·68.

[1]) Columbitsäuren, deren Einzelwerthe aus Mangel an hinreichendem Materiale nicht bestimmt werden konnten.

B. Silliman (5) beschreibt *Molybdänblei* in bis 30 mm grofsen Tafeln von der Empire-Grube, Lucin-District, Box-Elden County, Utah.

P. Jeremejew (6) publicirt Messungen an *Wolfram*krystallen von Adun-Tschilon und gelangt durch Vergleichung mit A. Schrauf's Messungen am *Columbit* zur Annahme einer Isomorphie zwischen beiden Species und eines *monoklinen* Systems für *Columbit*. — P. Groth und A. Arzruni (7) kommen zu abweichenden Resultaten. Sie untersuchten künstlich

(1) Separatabdruck aus Sitzungsber. d. phys.-med. Societät zu Erlangen; Jahrb. Min. 1873, 648. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1873, 77. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1162. — (4) Min. Mitth. 1873, 224; Jahrb. Min. 1874, 305. — (5) Sill. Am. J. [3] **6**, 128. — (6) Im Ausz. Jahrb. Min. 1873, 421. — (7) Pogg. Ann. **149**, 235.

dargestellte und natürliche *Wolfram*varietäten ($MnWO_4$, $FeWO_4$, $Mn_2Fe_3(WO_4)_5$, sowie Megabasit von Schlaggenwald) krystallographisch. Sämmtliche sind zwar monoklin, weichen aber ihren Winkelverhältnissen nach stark von einander ab. Eine Controluntersuchung des *Columbits* ergab ein *rhombisches* Krystallsystem, auch schliefst sich nach Ihnen der Gedanke an eine von Jeremejew behauptete Isomorphie schon durch Nichtcongruenz der beiderseitigen Formel aus.

Phosphate; Arseniate.

A. Stelzner (1) fand *Triplit* in faustgrofsen derben Massen ohne jede Andeutung einer Krystallform in granitischen Quarzstöcken der Sierra von Cordoba, argentinische Republik. Das Mineral bildet eine hellere (A.) und eine dunklere (B.), aus der ersteren durch höhere Oxydation des Fe und Mn entstandene Varietät. Die von M. Siewert ausgeführten Analysen weichen von den übrigen Triplitanalysen bedeutend ab und werden von Ihm auf die Formeln $(^3/_8\,Mn, ^5/_8\,Ca)F_2 + 2\,[3\,(^2/_3\,MnO, ^1/_3\,FeO)P_2O_5]$ für A. und $10\,[(^1/_2\,Mn, ^1/_2\,Ca)F_2 + 3\,(^2/_3\,MnO, ^1/_3\,FeO)P_2O_5] + Fe_2O_3$ für B. bezogen.

	X[1])	P_2O_5	FeO	Fe_2O_3	MnO	Mn	CaO	Ca	MgO	F
A. 1. (gef.)	0·13	35·65	13·30	—	37·84	—	4·46	—	Spur	4·94
2. (ber.)	—	35·89	13·20	—	35·39	2·55[2])	—	3·16[3])	—	4·81
B. 1. (gef.)	1·17	31·13	15·88	2·22	37·74	—	5·92	—	Spur	7·78
2. (corr.)[4])	—	31·50	16·07	2·25	38·20	—	5·99	—	Spur	7·87
3. (ber.)	—	31·21	15·84	3·51	30·77	5·93[5])	—	4·39[6])	—	8·35

[1]) Bergart. — [2]) 3·30 MnO entsprechend. — [3]) 4·42 CaO — [4]) Nach Abzug der Bergart. — [5]) 7·69 MnO. — [6]) 6·14 CaO.

Summen : A. 1. = 101·32; A. 2. = 100. B. 1. = 101·84; B. 2. = 101·88; B. 3. = 100. — Spec. Gew. : A. = 3·84 bis 3·86; B. = 3·83 bis 3·90.

F. v. Kobell (2) analysirte ein neues, von C. N. Rode bei Bamle, Norwegen, aufgefundenes und *Kjerulfin* benanntes

(1) Min. Mitth. 1873, 219; Jahrb. Min. 1874, 304. — (2) Münch. Acad. Ber. 3, 106 u. 155; J. pr. Chem. [2] 7, 272 u. 275; Vierteljahrsschr. pr.

Phosphat. Das derbe Mineral ist blafsroth, fettglänzend und zeigt zwei auf einander annähernd senkrechte Spaltungsrichtungen. Härte = 4 bis 5. Spec. Gew. = 3·15. Die durch die Analyse gefundenen Werthe werden auf die Formel 2 ($3MgO$, P_2O_5) + CaF_2 bezogen. Durch diese Untersuchung veranlafst wiederholte Kobell auch die Analyse des *Wagnerits*, welche im Gegensatze zu den von Fuchs und Rammelsberg (1) ausgeführten einen Alkaligehalt ergab. Kobell stellt die Formel 2 ($3MgO$, P_2O_5) + (Na_2, Ca), F_4 auf, worin Na_2 : Ca = 2 : 1.

1. Analyse des Kjerulfin. — 2. Des Wagnerits. 3. bis 5. Kjerulfin. — 3. Wesentliche Mischung. — 4. Dieselbe auf 100 reducirt. — 5. Werthe der Formel. — 6. bis 8. Wagnerit. — 6. Wesentliche Mischung. — 7. Dieselbe auf 100 reducirt. — 8. Werthe der Formel.

	P_2O_5	MgO	CaO	Na_2O [1])	F	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2O	Summe
1.	42·22	37·00	7·56	1·56	4·78	1·50	5·40		—	100·02
2.	40·30	32·78	2·24	5·12	10·00	—	1·11	8·00 [2])	0·50	100·05

1) Mit etwas K_2O. — 2) Zu einem kleinen Theile als FeO. — In 1. aufserdem Spur von SO_3.

	P_2O_5	MgO	Ca	Na	F	Summe
3.	42·22	37·00	5·40	1·16	4·78	90·56
4.	46·62	40·86	5·96	1·28	5·28	100
5.	47·17	39·88	6·64	—	6·31	100
6.	40·30	32·78	1·60	3·50	10·00	88·18
7.	45·70	37·18	1·81	3·97	11·34	100
8.	44·10	37·27	2·07	4·76	11·30	100

A. H. Church (2) untersuchte *Apatit* von Murcia in vollkommen durchsichtigen Krystallen :

$Ca_3P_2O_8$	$CaCl_2$	CaF_2	H_2O	X [1])	Summe	Spec. Gew.
93·11	1·12	4·45	0·19	1·13	100	3·25.

1) Verlust.

Die gewöhnlich für Apatit angenommene Formel verlangt nur 92·26 Proc. $Ca_3P_2O_8$. — C. U. Shepard (3) publicirt Notizen über das Vorkommen und die Zusammensetzung der *Phosphorit*-

Pharm. [illegible], 449 u. 562; Jahrb. Min. 1873, 546; hier mit mehreren Druckfehlern in den Analysen. — (1) Handbuch der Mineralchemie 349. — (2) Chem. Soc. J. [2] 11, 101. — (3) Am. Chemist (1873) 4, 105.

knollen in Süd-Carolina. — Nach Th. Petersen (1) enthält der *Osteolith* aus dem Basalte vom Roſsberg bei Darmstadt 34·7 Proc. Phosphorsäure. Er wird neuerdings technisch ausgebeutet.

Des Cloizeaux (2) veröffentlicht neue Details über die krystallographischen Eigenschaften des *Amblygonits* (3) von Montebras, sowie eine von F. Pisani ausgeführte Analyse desselben.

F	P_2O_5	Al_2O_3	Li_2O	Na_2O	X [1])	Summe	Spec. Gew.
10·44	46·85	37·60	9·60	0·59	0·14	105·18	3·076.

[1]) Glühverlust.

A. H. Church (4) publicirt folgende drei Analysen (A. bis C.) von *Ehlit* aus Cornwall, denen unter D. die Werthe der Formel 5 CuO, P_2O_5, 3 H_2O beigesetzt sind.

	CuO	P_2O_5	As_2O_5	Fe_2O_3	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	66·29	20·38	2·42	1·42	8·25	98·76	3·911
B. (gef.)	66·84	23·73	Spur	—	9·26	99.83	bis
C. (gef.)	66·88	23·96 [1])	Spur	—	9·16	100	4·23
D. (ber.)	66·98	23·92	—	—	9·10	100	—

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

Nach A. Schrauf (5) ist das Kupferphosphat von Ehl (*Pseudomalachit?*) triklinisch mit den Elementen : a : b : c = 2·1928 : 1 : 1·1463 und den Winkeln 90°30′, 91°1′ und 88°35′. Die qualitative Untersuchung ergab etwas As_2O_5, aber kein V. Spec. Gew. = 4·34.

A. H. Church (6) hält den *Wawellit* für ein Fluorphosphat, indem Er in der folgenden Analyse eines Exemplares aus der Grafschaft Cork den Gehalt an F als noch zu niedrig gefunden annimmt und auch einen Theil des Verlustes als F zu berechnen geneigt ist.

CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	SiO_2	H_2O [1])	H_2O [2])	F	X [3])	Summe
Spur	Spur	37·18	32·00	0·19	22·15	4·30	2·09	2·09	100.

[1]) Bei 200°. — [2]) Bei niedriger Rothgluth. — [3]) Verlust.

(1) Jahrb. Min 1873, 386. — (2) Compt. rend. **76**, 319; Ann. chim. phys. [4] **29**, 82. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1131. — (4) Chem. Soc. J. [2] **11**, 107. — (5) Min. Mitth. 1873, 139; Jahrb. Min. 1873, 646. — (6) Chem. Soc. J. [2] **11**, 110.

E. J. Ottmer (1) beschreibt ein neues *Struvit*vorkommen aus einer alten Düngergrube Braunschweigs. Ueber dasselbe berichtet auch R. Otto (2).

A. H. Church (3) analysirte den *Childrenit* von Tavistock (A.) und bezieht ihn auf die Formel 7 RO, $2 Al_2O_3$, $3 P_2O_5$, $12 H_2O$ (B.), worin R = Fe + Mn.

	FeO	MnO	MgO	Al_2O_3	P_2O_5	H_2O	O [1])	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	26·68	7·74	1·08	15·85	30·65	17·10	0·29	99·29	3·22
B. (ber.)	26·67	10·52	—	15·26	31·55	16·00	—	100	—

1) Entsprechend der als Fe_2O_3 in der Substanz enthaltenen Menge Fe.

F. Wibel (4) beschreibt *Kalkuranglimmer* aus dem Phosphorit von Caceres, Spanien. Die bis 1 mm grofsen Krystalle sind selten einzeln, meist gruppirt theils mitten in der Phosphoritmasse eingewachsen, theils den sehr zahlreich eingeschlossenen Apatitkrystallen angelagert. Aufserdem fanden sich noch im Phosphorit Quarz, Brauneisen- und Mangandendriten. Wibel macht auf die Wichtigkeit des Fundes hinsichtlich einer richtigen Deutung der genetischen Verhältnisse des Phosphorits aufmerksam : durch die Gegenwart von Uran wird ein organischer Ursprung als unmöglich bewiesen, die Annahme dagegen von Auslaugungsprocefsen, wie sie Sandberger, Stein, Petersen u. A. für Nassau's Phosphorite voraussetzen, wesentlich gestützt.

Cl. Winkler (5) analysirte zum Vergleich mit den entsprechenden Arseniaten Zeunerit und Uranospinit (siehe unter „Arseniaten") folgende Phosphate, in denen z. Th. die Phosphorsäure isomorph durch Arsensäure vertreten ist.

1. und 2. *Kupferuranglimmer* von Redruth; 3. von Wolfgang Maassen bei Schneeberg, ungefähr eine halbe Stunde vom Fundorte des Zeunerit entfernt; 4. Werthe der Formel CuO, $2 U_2O_3$, P_2O_5, $8 H_2O$; 5. *Kalkuranglimmer* von Falkenstein, sächs. Voigtland; 6. Werthe der Formel CaO, $2 U_2O_3$, P_2O_5, $8 H_2O$.

(1) Jahrb. Min. 1873, 400. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 783. — (3) Chem. Soc. J. [2] 11, 103. — (4) Jahrb. Min. 1873, 242. — (5) J. pr. Chem. [2] 7, 6; Jahrb. Min. 1873, 870.

	CaO	CuO	U_2O_3	P_2O_5	As_2O_5	H_2O	X [1])	Summe
1. (gef.)	—	8·07	62·10	13·91	3·10	15·01	—	102·19
2. (gef.)	—	8·13	60·71	13·54	3·24	15·36	—	100·98
3. (gef.)	—	8·92	56·75	14·25	—	14·70	4·21	98·83
4. (ber.)	—	8·44	61·19	15·08	—	15·29	—	100
5. (gef.)	6·11	—	62·24	15·09	—	16·00	—	99·44
6. (ber.)	6·10	—	62·75	15·47	—	15·68	—	100

1) Quarz.

A. Frenzel (1) beschreibt *Beraunit*, vermuthlich von der Grube Vater Abraham bei Scheibenberg, Sachsen. Das Mineral sitzt mit Kraurit in und auf Brauneisenstein, bildet blätterige und concentrisch-strahlige Partien mit einzelnen Krystallspitzen in Gypsform. Nach Frenzel liegen *keine* Pseudomorphosen vor, wie bekanntlich bei dem Vorkommen von St. Benigna, Böhmen. Die Analyse (A.) führt zur Formel $5 Fe_2O_3$, $3 P_2O_5$ $+ 14 H_2O$ oder um die verschieden starke Bindung des Wassers auszudrücken : ($3 Fe_2O_3$, P_2O_5 $+ 2 Fe_2O_3$, $3 H_2O . 2 P_2O_5$ $+$ $11 H_2O$, den Werthen unter B. entsprechend :

	Fe_2O_3	P_2O_5	H_2O [1])	H_2O [2])	Summe	Spec. Gew.
A.	54·50	28·65	13·20	3·85	99·70	2·983
B.	54·13	28·82	17·05		100	—

1) Nahe dem Siedepunkt des Quecksilbers. — 2) Beim Glühen im Platintiegel.

F. v. Kobell (2) macht, um einer allerdings sehr naheliegenden Namensverwirrung vorzubeugen, den Vorschlag, den Namen *Montebrasit* ganz fallen zu lassen und das wasserhaltige Fluorphosphat *Hebronit* zu benennen. Die Resultate der Analyse eines Hebronits von Auburn, Maine, führen zu der Formel $3(Al_2O_3, P_2O_5) + Li_6F_2 + 2 H_2O$.

P_2O_5	Al_2O_3	Li	Na	F	H_2O	Summe	Spec. Gew.
49·00	37·00	3·44	0·79	5·50	4·50	100·23	3·06.

A. H. Church (3) bezieht die Resultate einer Analyse (A.) des *Tirolits* (vermuthlich von Libethen) auf die Formel $5 CuO$, As_2O_5, $4 H_2O$, $CaCO_3$ (B.), indem Er, wie v. Kobell im Cal-

(1) Jahrb. Min. 1878, 23. — (2) J. pr. Chem. [2] 𝟕, 45; Jahrb. Min. 1873, 317. — (3) Chem. Soc. J. [2] 𝟏𝟏, 108.

ciumcarbonat einen *wesentlichen* Bestandtheil, keine zufällige Beimengung annimmt.

	CuO	As_2O_5	H_2O	$CaCO_3$	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	50·06 [1])	29·29	8·78 [2])	11·92 [3])	100	3·162
B. (ber.)	50·35	29·13	9·12	11·40	100	—

1) Eine zweite Bestimmung ergab 50·90 Proc. — 2) Aus der Differenz bestimmt. — 3) Eine Controlbestimmung lieferte 12·55 Proc.

A. Schrauf (1) bestimmte nach neuen Messungen die Axenelemente des *Pharmakoliths* wie folgt : monoklin, a : b : c = 0·613727 : 1 : 0·362226, $<$ ac = 96°46²/₃'.

A. Frenzel (2) veröffentlicht Analysen, welche die angezweifelte Selbstständigkeit der Stromeyer'schen Species *Pikropharmakolith* (3) beweisen. Das mikrokrystallinische, wahrscheinlich monokline Mineral findet sich in weifsen, selten durch Kupfer blauen Aggregaten auf Kupferkies, Gneifs, selbst auf der Grubenzimmerung in den Freiberger Gruben Junge hohe Birke und Kröner.

A. Analyse. B. Werthe der Formel 5 CaO, 2 As_2O_5 + 12 H_2O.

	As_2O_5	CaO	MgO	H_2O	Summe
A. (gef.)	46·93 [1])	25·77	3·73	24·01 [2])	100·44
B. (ber.)	48·11	29·29	—	22·60	100

1) Eine Controlbestimmung ergab 48·14 Proc. — 2) Bei 100° = 18 Proc.

Derselbe (4) fand in einem *Arseneisensinter* der Grube Junge hohe Birke bei Freiberg :

As_2O_5	SO_3	Fe_2O_3	CuO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
29·53	13·84	29·27	0·94	25·16 [1])	98·74	2·398 bei 18°.

1) Bei 100° = 15·56 Proc.

Cl. Winkler (5) publicirt die analytischen Belege zu A. Weisbach's (6) Charakteristik der Species : *Walpurgin*, *Trögerit*, *Zeunerit* und *Uranospinit*. Die beiden letztgenannten Species stellte Winkler auch künstlich dar, dadurch dafs Er

(1) Min. Mitth. 1873, 138; Jahrb. Min. 1873, 646. — (2) Jahrb. Min. 1873, 786. — (3) Vgl. C. Naumann, Elemente der Mineralogie, 9. Auflage, 327. — (4) Jahrb. Min. 1873, 787. — (5) J. pr. Chem. [2] 7, 6; Jahrb. Min. 1873, 870. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1134 u. 1135, namentlich auch die Anmerkung (5) S. 1134.

Kupfer- (resp. Calcium-)Carbonat in überschüssiger Arsensäure löste und der Lösung Urannitrat zusetzte.

1. und 2. Analyse des Walpurgin. — 3. Werthe der Formel 5 Bi_2O_3, 3 U_2O_3, 2 As_2O_5, 10 H_2O. — 4. und 6. Analysen des Trögerits mit unreinem Material. — 5. und 7. Dieselben Analysen nach Abzug der Beimengungen auf 100 reducirt. — 8. Analyse des Trögerits mit reinem Materiale. — 9. Werthe der Formel 3 U_2O_3, As_2O_5 + 12 H_2O. — 10. Analyse des Zeunerit. — 11. Werthe der Formel CuO, 2 U_2O_3, As_2O_5, 8 H_2O (anstatt der von Weisbach angenommenen 3 CuO, 6 U_2O_3, 2 As_2O_5, 24 H_2O). — 12. Analyse des Uranospinit. — 13. Werthe der Formel CaO, 2 U_2O_3, As_2O_5, 8 H_2O.

		CuO	CaO	Bi_2O_3	U_2O_3	Co_2O_3	As_2O_5	H_2O	X[1])	Summe
Walpurgin	1. (gef.)	—	—	61·48	20·29	—	11·88	4·82	—	97·92
„	2. (gef.)	—	—	59·84	20·54	—	13·03	4·65	—	97·56
„	3. (ber.)	—	—	60·67	22·59	—	12·03	4·71	—	100
Trögerit	4. (gef.)	0·56	—	0·74	59·73	Spur	17·39	17·08	1·69	97·14
„	5. (corr.)	—	—	—	63·44	—	18·48	18·08	—	100
„	6. (gef.)	—	—	2·21	59·30	1·45	17·89	17·81	0·99	99·65
„	7. (corr.)	—	—	—	63·42	—	18·83	18·75	—	100
„	8. (gef.)	—	—	—	63·76	—	19·64	14·81	—	98·21
„	9. (ber.)	—	—	—	65·95	—	17·56	16·49	—	100
Zeunerit	10. (gef.)	7·49	—	—	55·86	—	20·94	15·68	—	99·97
„	11. (ber.)	7·71	—	—	55·95	—	22·36	13·98	—	100
Uranospinit	12. (gef.)	—	5·47	—	59·18	—	19·37	16·19	—	100·21
„	13. (ber.)	—	5·56	—	57·26[2])	—	22·36	14·32	—	100

[1]) Bergart. — [2]) Im Original fälschlich 56·26.

A. Frenzel (1) untersuchte eine Reihe Kupferuranglimmer auf ihren Säuregehalt und constatirte *Zeunerit* von Huel Gorland, Cornwall, und Zinnwald, Sachsen.

A. H. Church (2) analysirte *Arseniosiderit* von Romanèche bei Mâcon, Saone-et-Loire, von besonderer Reinheit. Die gefundenen Mittelwerthe mehrerer Analysen (A.) werden mit denen der Formel 4 Fe_2O_3, 5 CaO, 3 As_2O_5, 7 H_2O (B.) verglichen.

	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	As_2O_5	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	35·75	15·53	0·18	0·47	39·86	7·87	99·66	3·36
B. (ber.)	36·87	16·13	—	—	39·74	7·26	100	—

(1) Jahrb. Min. 1873, 946. — (2) Chem. Soc. J. [2] 11, 102.

Carbonate; Borate, Sulfate, Sulfate mit Carbonaten.

A. Schrauf (1) publicirt krystallographische Details über *Weifsbleierz.*

F. Hessenberg (2) beschreibt flächenreiche *Kalkspathe* vom Rödefjord, Island, und neue Formen an demjenigen von Andreasberg. — V. v. Zepharovich und K. Vrba (3) besprechen die durchsichtige *Kalkspathstalactiten* aus einer Höhle im devonischen Kalke von Niemtschitz bei Boskowitz, Mähren. Das untere Ende wird oft von spiegelnden Flächen (4R. — 2R.R oder — 2R) gebildet, während sich auch an den Seiten der konischen, absatzweise leicht eingeschnürten Formen mitunter 4R und ∞R beobachten lassen. Während hier die krystallographische Achse parallel zur Längsachse verläuft, steht sie in Stalactiten aus einer kleinen Höhle im Punkwathale senkrecht zu derselben. — Ferner beschreiben Dieselben (4) Kalkspath in Vierlingen vom Erzberge bei Eisenerz, Steiermark. — St. Meunier (5) schildert einen krystallinischen *Kalkstein*, vermuthlich das Product früherer Quellthätigkeit von Chennevières, Dep. Seine-et-Oise.

Nach A. Vogel (6) enthielt eine Probe englischer *Kreide* 98·5 Proc. $CaCO_3$, 0·21 Proc. P_2O_5, 0·786 in Salzsäure unlöslichen Rückstand, von welchem beinahe die Hälfte (48 Proc. mit 1·1 Proc. N) organische Stoffe sind.

J. Rumpf (7) untersuchte einen weifsen körnigen *Dolomit* von Vigo, Fassathal (A.), der der normalen Zusammensetzung (B.) vollkommen entspricht.

	CO_2	CaO	MgO	Summe
A. (gef.)	47·42	30·97	21·79	100·18
B. (ber.)	47·83	30·43	21·74	100

E. S. Breidenbaugh (8) publicirt eine von C. A. Burt

(1) Min. Mitth. 1873, 203; Jahrb. Min. 1874, 305. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1873, 87 u. 549. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1873, 423; Verh. geol. Reichsanst. 1873, 100. — (4) Im Ausz. Jahrb. Min. 1873, 426; Verh. geol. Reichsanst. 1873, 100. — (5) Compt. rend. **77**, 1037. — (6) N. Rep. Pharm. **22**, 391. — (7) Min. Mitth. 1873, 33. — (8) Sill. Am. J. [3] **6**, 213.

ausgeführte Analyse eines *Dolomits* von der Magneteisenlagerstätte der Tilly-Fosterminen, Putnam County, New-York (1):

FeO	MnO	CaO	MgO	CO_2	Summe
0·91	0·13	30·30	20·78	46·97	99·09.

Hieraus berechnet sich folgender Gehalt an Carbonaten:

$FeCO_3$	$MnCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Summe
1·18	0·63	53·82	43·66	99·24.

J. Rumpf (2) erweitert Seine Mittheilungen (3) über krystallisirten *Magnesit* und beweist, daſs auch die Krystalle von Flachau, Salzburg, die v. Zepharovich (4) als 0R.∞R beschrieben hatte, vielmehr 0R.∞P2 zeigen. Ferner bespricht Rumpf die in Linsen den Thonschiefern der nordöstlichen Alpen eingelagerten Gemenge von Magnesit und Thonschiefer. Die Magnesite sind krystallinische Individuen, so reichlich der Schiefermasse eingebettet, daſs die letztere nur als Cement erscheint. Diese gesteinsartige Verquickung, als Baumaterial schon längst in der Schlucht Sunk im Rottenmanner Tauern gewonnen, führt den Localnamen Pinolistein (angeblich von der Aehnlichkeit der Magnesite mit den Früchten der Pinus Pinea L.), wonach Rumpf für solche auch vom Semmering und bei Gloggnitz bekannte Gesteine den Namen *Pinolit* vorschlägt. Einer ausführlicheren Abhandlung (5) über denselben Gegenstand entnehmen wir die folgenden Analysen, mit denen die des Magnesits von Flachau (6) und die desselben Minerals aus Pinolit von Semmering (7) zu vergleichen sein würden.

1. Krystallisirter Magnesit von Mariazell, analysirt von J. Rumpf. — 2. Pinolit-Magnesit aus dem Sunk, a. reine Substanz, b. minder fest, gelblich. — 3. Pinolit-Magnesit von Wald bei Kalwang, analysirt von F. Ullik.

	MgO	CaO	FeO	MnO	CO_2	H_2O	X [1])	Summe	Spec. Gew.
1.	45·82	1·58	2·12	Spur	50·90	0·36	0·34	100·62	3·038
2. a.	45·60	1·01	1·74	„	51·87	—	0·25	100·47	3·02
b.	44·98	1·32	2·14	„	51·60	—	—	100·04	2·98
3. a.	45·44	0·86	1·62	„	51·62	—	0·47	100·12	3·03.
b.	44·79	0·96	1·79	„	50·96	—	1·39	99·89	

[1]) Unlöslicher Rückstand.

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1161. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1873, 312. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1324. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1865, 906. — (5) Min. Mitth. 1873, 263. — (6) C. Sommer, vgl. Jahresber. f. 1865, 906. — (7) C. v. Hauer, vgl. Jahresber. f. 1852, 896.

R. Feistmantel (1) beschreibt *Ankerit* vom spec. Gew. 2·92 bis 2·97, der von Eisenocker begleitet, Gänge in silurischem Thonschiefer bei Beraun, Böhmen, bildet.

E. Röhrig und R. Haas (2) analysirten eine Reihe Eisenerze von Irun an der Bidassoa, Provinz Guipuzcoa, Spanien. Da Sie meist nur den Gehalt an technisch wichtigen Stoffen bestimmten, die vollständigen Analysen aber sich auf ein künstliches Gemenge von Erz und auf aufbereitete Erze beziehen, sehen wir von einer Reproduction ab. Die Erze sind oberflächlich zu Brauneisenstein umgewandelter *Eisenspath*, syenitischen Gesteinen und solchen des Silur und der Trias eingelagert.

F. Ullik (3) fand in einem *Sphärosiderit*, der sich mit Sand gemengt in kleinen Kügelchen in einem tertiären Thon bei Stein, Krain, vorfindet, außer Spuren von Mn, H_2O und organischer Substanz :

$FeCO_3$	Fe_2O_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	X [1])	Summe
72·96	2·08	9·68	3·18	11·94	99·79.

[1]) Unlöslicher Rückstand.

Nach Wallace (4) führen, entgegen der gewöhnlichen Annahme, dafs das Natriumcarbonat, die *Trona*, der Seesedimente entweder Na_2O, CO_2 oder $2\,Na_2O, 3\,CO_2$ sei, die weiter unten (5) zu reproducirenden Analysen indischer Absätze auf ein Carbonat der Formel $4\,Na_2O, 5\,CO_2$. — R. Daintree (6) giebt an, dafs eine in der Nähe des Saxbyflusses, Queensland, entspringende heifse Quelle eine durch Chlornatrium verunreinigte *Trona* absetzt, welche von den Ansiedlern zweckentsprechend verwandt wird. Eine von Flight ausgeführte Analyse ergab:

H_2O	SiO_2	Cl	Na	CO_2	Na_2O	SO_3	Summe
27·793	0·600	3·369	2·183	33·735	31·690	Spur	99·370.

F. Wibel (7) analysirte, von E. Tüngel unterstützt,

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1878, 281. — (2) Chem. News 39, 220. — (3) Min. Mitth. 1878, 202. — (4) Chem. News 37, 205; Dingl. pol. J. 218, 477. — (5) Vgl. diesen Jahresber. unter „Wasseruntersuchungen". — (6) Lond. geol. Soc. Q. J. 28, 285. — (7) Jahrb. Min. 1878, 245.

Kupferlasur aus Sibirien und fand nach Abzug von 4·06 Proc. unlöslichem Rückstand (Fe_2O_3, SiO_2 u. s. w.)

CuO	CO_2	H_2O	Summe
69·66	24·26	6·08	100.

Bei Anwendung gröfserer Mengen wurden 0·008 Proc. Chlor nachgewiesen, dagegen die Abwesenheit von Ammoniak constatirt. Ferner gelang es Ihm Kupferlasur *künstlich* darzustellen (1). Kupfersulfat ward mit Marmor in einer Glasröhre auf 150 bis bis 190° erhitzt. Nach 24 Stunden war Malachit gebildet, der sich bei längerem (monatelangem) Stehen unter gleichzeitiger Bildung von Gypskryställchen in Kupferlasur umwandelte. Wibel nimmt nun an, dafs sich das Calciumsulfat zuerst wasserfrei bilde, und dafs sich die Lasur aus dem Malachit durch Kohlensäureaufnahme und Wasserabgabe *bei Gegenwart gespannter Kohlensäure und eines Wasser entziehenden Mittels bei gewöhnlicher Temperatur bilde.* Zur Veranschaulichung mögen folgende Schemata dienen :

Malachit-Bildung: $2\,CuSO_4 + 2\,CaCO_3 + H_2O = (Cu_2CO_4 + H_2O) + 2\,CaSO_4 + CO_2$.

Kupferlasur-Bildung : $3\,(Cu_2CO_4 + H_2O) + CO_2 - H_2O = 2\,(Cu_3C_2O_7 + H_2O)$.

Wenn sich demnach in der Natur Pseudomorphosen von Malachit nach Kupferlasur finden, so müfste für diese wieder ein präexistirender Malachit vorausgesetzt werden, ähnlich wie zwar Pseudomorphosen von Gyps nach Anhydrit vorkommen, der durch die Experimente (2) wahrscheinlich gemachte Procefs der Bildung des Anhydrits aus Gyps aber nie, oder doch nur selten (3) durch Erhaltung der Form bewiesen ist.

A. Schrauf (4) beschreibt ein neues Mineral von Joachimsthal unter dem Namen *Schröckingerit.* Dasselbe enthält neben Wasser, Uranoxyd und Kohlensäure wenig Kalk und äufserst geringe Spuren von Schwefelsäure (Glühverlust = 36·7 Proc.). Es bildet licht grüngelbe sechsseitige Tafeln, zu kugeligen, auf

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 214. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 164; f. 1871, 1179. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1179. — (4) Min. Mitth. 1873, 137; Jahrb. Min. 1873, 646.

Uranpecherz aufsitzenden Aggregaten gruppirt. Aus den optischen Eigenschaften schliefst Schrauf auf ein rhombisches Krystallsystem.

Nach B. Silliman (1) findet sich *Boronatrocalcit* (Ulexit) und *Borax* in grofsen Mengen in Nevada und Arizona.

A. W. Chase (2) und B. Silliman (3) beschreiben ein Borat, von Curry County, Oregon, Ersterer unter dem Namen *Kryptomorphit*, Letzterer als neue Species, die Er *Priceït* nennt. Es findet sich theils in Form von Adern in einem Schiefer, theils in ziemlich regelmäfsig lagenweise angeordneten Concretionen. Unter dem Mikroskop sind rhombische Krystalle erkennbar.

A. Die härtere Varietät, welche die Adern bildet; B. Die weichere, kalkartige der Concretionen, analysirt von Th. Price; C. bis E. Analysen der letzteren Varietät, von B. Silliman ausgeführt und von Ihm auf die Formel $3CaO, 4B_2O_3, 6H_2O$ (F.) bezogen.

	B_2O_3 [1]	CaO	NaCl	Fe_2O_3	Al_2O_3	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	45·20	29·80	Spur	—	—	25·00	100	—
B. (gef.)	47·04	29·96	0·25	—	—	22·75	100	—
C. (gef.)	48·50	32·38		0·93		18·29	100	
D. (gef.)	49·34	31·37		1·00		18·29	100	2·262-2·298
E. (gef.)	50·01	31·73		0·97		18·29	100	
F. (ber.)	50·36	30·21		—		19·43	100	—

1) Aus der Differenz bestimmt.

G. vom Rath (4) bespricht ein Kalium-Natrium-Sulfat von Roccalmuto (Provinz Girgenti) in rhombischen Krystallen, Drillinge von hexagonalem Typus bildend. Er benennt das Salz *Arcanit* (Haidinger 1845) wegen der Priorität dieses Namens vor Glaserit (Hausmann 1847) und um den Namen Aphthalos (Beudant 1832) für das mit Arcanit dimorphe rhomboëdrische Salz vom Vesuv zu reserviren. Der Arcanit bildet 2 bis 20 mm grofse trübe Krystalle, mit Steinsalz verwachsen, einer untermiocänen Lagerstätte entstammt. Die Ana-

(1) Sill. Am. J. [3] 6, 130. — (2) Sill. Am. J. [3] 5, 287. — (3) Sill. Am. J. [3] 6, 128. — (4) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 6, 359.

lyse A. bezieht sich auf einen Drillingskrystall, B. auf einen scheinbar rhombischen, C. giebt die Werthe der Formel $4K_2SO_4 + 3Na_2SO_4$. In A. Spuren von Cl.

	SO_3	K_2O	Na_2O	Summe
A. (gef.)	49·50[1])	33·24	17·26[2])	100
B. (gef.)	50·08	31·40	n. bestimmt	—

1) Eine Controlbestimmung ergab 49·25 Proc. — 2) Aus der Differenz bestimmt.

	K_2SO_4	Na_2SO_4	Summe
A. (gef.)	61·47	38·53	100
C. (ber.)	62·05	37·94	100.

F. Wibel (1) beschreibt *Schwerspath* aus den Drusen des rothen Schieferlettens von Helgoland, dessen Auftreten als das eines Sulfates im Hinblicke auf die von dem Verfasser (2) entwickelten Ansichten über die Bildung der Kupfererze desselben Fundorts eine paragenetische Wichtigkeit besitzt. Der Schwerspath kommt mit Kalkspath in Drusen vor, welche von innen nach aufsen erst Lagen von Malachit und Kieselkupfer, dann grünen Letten, endlich rothen unterscheiden lassen. Der Gedanke an Infiltration schliefst sich durch das Fehlen des Baryums im Muttergestein aus und so glaubt Wibel an eine Präexistenz von kiesigen Kupfererzen und Baryummineralien, die erst zu Sulfaten, theilweise auf Kosten des Eisenoxyds im Muttergestein, oxydirt und dann durch kohlensaure Wässer zu Carbonaten umgewandelt wurden. Schwerspath blieb aus der ersten Periode, Malachit aus der letzteren zurück.

B. Silliman (3) berichtet über derben *Bleivitriol*, mit Bleiglanz brechend, von den Union-Gruben bei Cerro Gordo, Inyo County, Californien. Auf den Gängen sollen sich die Carbonate tiefer als die Sulfate finden. G. J. Brush (4) publicirt von S. T. Tyson ausgeführte Analysen eines unter gleichen Verhältnissen vorkommenden Bleivitriols von Castle Dome District, Arizona. Eine dunklere Varietät (A.) gränzt direct an den Bleiglanz und wird von der helleren (B.) überzogen. An

(1) Jahrb. Min. 1873, 380. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 827. — (3) Sill. Am. J. [3] 6, 131. — (4) Sill. Am. J. [3] 5, 421.

Silber ergab B. 0,0578 Proc., während der Bleiglanz 0,0936 Proc. enthält.

	PbO	SO_3	X[1])	Summe	Spec. Gew.
A.	72·58	26·48	0·75	99·71	6·44
	72·62	26·88	0·78	99·68	
B.	72·84	26·29	0·88	99·46	6·00.
	72·58	26·28	0·75	99·56	

[1]) Unlöslicher Rückstand.

Nach F. Pisani (1) enthält der *Lanarkit* von Leadhills, Schottland, *keine Kohlensäure*, ist vielmehr der Formel 2 PbO, SO_3 entsprechend zusammengesetzt :

PbO	SO_3	X[1])	Summe
82·78	15·10	0·88	98·66.

[1]) Glühverlust.

Das Aufbrausen, das einige Proben bemerken liefsen, ist nach Ihm auf Beimengungen zurückzuführen. Dasselbe behauptet E. Jannettaz (2) von dem Lanarkit von der Grube Laquorre bei Aulus, Dép. Ariège. Für beide untersuchte Substanzen wird die Identität mit Brooke's Lanarkit durch die krystallographische Uebereinstimmung bewiesen. Das Fehlen der Kohlensäure in dem Mineral von Leadhills bestätigt A. Schrauf (3), der auf Grund neuer Messungen folgende Axenelemente angiebt : monoklin, $a : b : c = 0{\cdot}868113 : 1{\cdot}383634$, $< ac = 91^{0}49'$.

A. Schrauf (4) publicirt eine umfassende krystallographisch-chemische Monographie der Mineralien der *Brochantitgruppe* und der hierher gehörenden Kunstproducte. Aus den Untersuchungen in chemischer Beziehung greifen wir das Resultat heraus, dafs sich die bekannten Analysen den folgenden fünf Hauptformeln oder Mischungen aus denselben unterordnen lassen :

(1) Compt. rend. **86**, 114; Monit. scientif. 1878, 158. — (2) Compt. rend. **86**, 1420. — (3) Min. Mitth. 1878, 187; Jahrb. Min. 1878, 645; Compt. rend. **87**, 64. — (4) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **77**, 275; Jahrb. Min. 1878, 959.


$1 = 3\,CuH_2O_2 + CuSO_4 + 2\,H_2O$

$2 = 3\,CuH_2O_2 + CuSO_4 + H_2O$

$3 = 3\,CuH_2O_2 + CuSO_4$

$4 = 2\,CuH_2O_2 + CuSO_4 + H_2O$

$5 = 2\,CuH_2O_2 + CuSO_4$.

A. *Typen* : 1. *Langit*, Maskelyne (1). — 2. *Warringtonit*, Maskelyne (2) und Kunstproduct, Field (3). — 3. Rezbanya, Ludwig (siehe unten) und Kunstproduct, Roucher (4). — 4. Kunstproduct, Wibel (5). — 5. Kunstproduct, Roucher (6).

B. *Mischungen* : 1 + 2 : Mexiko, Berthier (7) und Chile, Field (8). — 2 + 3 : Rezbanya, Werthheim (9), Rezbanya, Magnus (10) und Chile, Domeyko (11).— 3 + 4 : Nassau, Risse (12) und Krisuvigit, Forchhammer (13). — 4 + 5 : Roucher (14). — 3 + 4 + 5 : Chile, Kobell (15) und Neu-Süd-Wales, Tschermak (16).

Krystallographisch unterscheidet Schrauf vier Typen, die aber nur theilweise einen zweifellosen Bezug auf ein Krystallsystem zulassen.

Typus 1 : Zwei Varietäten von Rezbanya, triklinisch; Typus 2 : Warringtonit, Rezbanya, Banat, monoklinisch; Typus 3 : Nischne Tagilsk, monoklinisch oder triklinisch; Typus 4 : *Königin* und *Brochantit* von Rezbanya, rhombisch, monoklinisch oder triklinisch.

Auf die zuletzt genannte Varietät von Rezbanya bezieht sich eine von E. Ludwig (17) ausgeführte Analyse, die sich der Grundformel 3 = ($Cu_4SO_{10}H_6$) unterordnet (18).

A. Analyse. — B. Werthe der Formel $Cu_4SO_{10}H_6$.

	Cu	S	O	H
A. (gef.)	56·37	6·96	—	1·38
B. (ber.)	56·16	7·09	35·43	1·32.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1864, 857. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1865, 902. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 215. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1860, 193. — (5) In der im Jahresber. f. 1864, 827 citirten Arbeit. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1860, 193. — (7) Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie 268. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1860, 193. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1023. — (10) Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie 268. — (11) Vgl. Jahresber. f. 1864, 858. — (12) Vgl. Jahresber. f. 1858, 731. — (13) Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie 268. — (14) Vgl. Jahresber. f. 1860, 193. — (15) Vgl. Jahresber. f. 1865, 908. — (16) Vgl. Jahresber. f. 1865, 908. — (17) Min. Mitth. 1873, 38; Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 67, 342; Ann. Chem. Pharm. 169, 74; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 553. — (18) Ueber die Constitutionsformel vgl. „Atacamit“.

Der untersuchte Brochantit ist bis 300° durchaus beständig, bei höherer Temperatur zersetzt er sich unter Abscheidung von H_2O in CuO und $CuSO_4$.

A. Stelzner (1) beschreibt *Linarit* von der Grube Ortiz in der Sierra de las Capillitas, argentinische Republik. Das Mineral bricht mit Malachit, Lasur, Weifsbleierz, Brochantit (?) und Bleivitriol.

F. Stolba (2) analysirte den *Aluminit* von Kuchelbad (? Kuchelna, Böhmen. Der Referent.), der sich auf Klüften eines Kalksteins vorfindet.

Al_2O_3	SO_3	H_2O	Fe_2O_3	Summe
30·56	23·59	45·85	Spur	100.

H. Laspeyres (3) beschreibt unter dem Namen *Maxit* ein Mineral von der Grube Mala-Calzetta bei Iglesias, Sardinien, das Er nach den Resultaten einer theilweise von C. Eichhorn ausgeführten Analyse (A.) auf die Formel 5(PbO, SO_3) + 9(PbO, CO_2) + 4 PbO, 5H_2O (B.) bezieht. Härte = 2·5 bis 3. Krystallsystem nach optischen Untersuchungen rhombisch. Nachdem E. Bertrand (4) an demselben Fundorte ein Mineral (C.) entdeckt hatte, das chemisch und optisch mit dem schottischen Leadhillit (D.) vollkommen übereinstimmt und nur nach Härte (2·7) und spec. Gew. unterschieden ist, ist Derselbe geneigt, nicht nur Seinen Fund, sondern auch Laspeyres' Maxit mit dem *Leadhillit* zu vereinen, eine Auffassung, gegen welche sich H. Laspeyres (5) verwahrt, indem Er für die Selbstständigkeit Seiner Species plädirt.

	PbO	CO_2	SO_3	H_2O	Summe	spec. Gew.
A.	81·912	8·082	8·140	1·866	100	6·874 bei 19°
B.	81·918	8·081	8·163	1·838	100	—
C.	80·72	12·12	7·14	—	99·98	—
D.	80·80	11·95	7·25	—	100	—

(1) Min. Mitth. 1873, 249. — (2) Separatabdruck aus Sitzungsber. der mathem.-naturw. Klasse der böhmischen Ges. der Wissensch. — (3) Jahrb. Min. 1872, 407 u. 508; J. pr. Chem. [2] 5, 470. — (4) Bull. soc. chim. [2] 19, 17. — (5) Jahrb. Min. 1873, 292.

Chloride; Organoïde; unbekannte Mineralien.

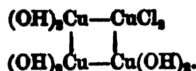
Nach G. Tschermak (1) waren auf der Wiener Ausstellung Kalisalze aus den Mayo Mines in der Salzkette (Salt range) im Norden des Pendschab, Ostindien, ausgestellt. Es waren Gemenge von *Sylvin*, Steinsalz und Kieserit, letzterer mit 12·99 Proc. Wasser, während die Formel 13·04 Proc. verlangt. Nach T. Oldham gehört die Ablagerung dem Silur an.

V. v. Zepharovich (2) stellte im Anschluſs an eine frühere Arbeit (3) Messungen an *Atakamit*krystallen, namentlich australischen an, welche mit den von C. Klein (4) gefundenen Werthen sehr nahe übereinstimmen. — E. Ludwig (5) untersuchte den *Atakamit* von Wallaroo und fand die Werthe unter A., der empirischen Formel $Cu_2ClO_3H_3$ (B.) entsprechend. Spec. Gew. = 3·7688, nach G. Tschermak (6) = 3·757.

	Cu_2	Cl	O_3	H_3
A. (gef.)	59·03	16·16 [1])	—	1·51
B. (ber.)	59·45	16·64	22·30	1·41.

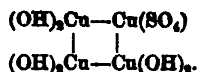
1) Eine Controlbestimmung ergab 16·17 Proc.

Beim Erhitzen bleibt der Atakamit bis gegen 200° beständig, und zerlegt sich erst zwischen 200 und 250° langsam unter Abgabe von H_2O in CuO und $CuCl_2$. Bei noch höherer Temperatur entweicht neben H_2O auch HCl. Mit Rücksicht auf den Umstand, daſs der Wasserstoff offenbar fest gebunden ist und nicht in der Form von molekular angelagertem Wasser auftritt, construirt Ludwig unter Annahme eines *vier*werthigen Kupfers für Atakamit die folgende Constitutionsformel :



Dem entsprechend führt Ihn die oben (7) erwähnte empirische Formel des Brochantits zu der Constitutionsformel :

(1) Min. Mitth. 1873, 135; Jahrb. Min. 1873, 642. — (2) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 69, 120; Jahrb. Min. 1874, 83. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1186. — (4) Ebendaselbst. — (5) Ann. Chem. Pharm. 169, 74; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 553; Min. Mitth. 1873, 35. — (6) Min. Mitth. 1873, 42. — (7) Vgl. diesen Jahresber. S. 1199.



J. W. Mallet (1) publicirt eine von J. A. Cabell ausgeführte Analyse eines südaustralischen *Atakamits* :

CuO	Cu	Cl	H_2O	Summe	Spec. Gew.
56·64	14·67	16·44	12·02	99·77	4·314.

C. Friedel (2) erhielt künstlichen *Atakamit* in meſsbaren Krystallen, indem Er eine Lösung von Eisenchlorid und Kupferoxydul achtzehn Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 250° erhitzte.

O. Feistmantel (3) bespricht die Analogien, welche zwischen dem Auftreten der drei Harze *Anthrakoxen* (Reuſs), *Middletonit* (Johnstone) und *Tasmanit* (Balfour) bestehen und macht es wahrscheinlich, daſs sie sämmtlich von Sigillaria abstammen.

F. E. Durand (4) nennt *Aragotit* eine gelbe Substanz, die kieseligen Dolomit imprägnirt und angeblich ein dem Idrialin nahestehender Kohlenwasserstoff ist.

A. Knop (5) beschreibt ein unbedeutendes *Petroleum*vorkommen, das, vermuthlich aus überlagerndem Muschelkalk stammend, zugleich mit Wasser aus Klüften des Buntsandsteins in einem Keller in Reichartshausen, Odenwald, zeitweise ausfloſs. Die Analyse des Wassers siehe unter Geologie.

E. Goldsmith (6) nennt *Trautwinit* mikroskopisch kleine hexagonale Krystalle, die auf Chromeisen aus Californien aufsitzen. Die qualitative Untersuchung ergab Oxyde von Cr, Fe und Mg.

(1) Chem. News **28**, 271. — (2) Compt. rend. **77**, 214. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1873, 79. — (4) Aus Proc. of the California Acad. of sciences **4**, 218 in Sill. Am. J. [3] **6**, 67. — (5) Jahrb. Min. 1873, 529. — (6) Aus Proc. Acad. of nat. sciences of Philadelphia 1873, 9 in Sill. Am. J. [3] **5**, 818.

Nach A. Frenzel (1) ist A. Breithaupt's (2) *Kornit* kein homogenes Mineral, sondern ein Gemenge, vermuthlich aus Quarz und Orthoklas. Die Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	H_2O	Summe
81·00	9·13	1·34	5·27	1·80	98·54.

Ebenso ist *Erlan* (3), wie die mikroskopische Untersuchung lehrt, ein Gemenge, in welchem sich Quarz, Feldspath und Granat erkennen lassen.

Derselbe (4) lieferte mit äufserst wenig Material (57·5 mg) eine Analyse des *Atelestits* (5), nach welcher derselbe aus 57·15 Proc. Wismuthoxyd, 12·50 phosphors. Eisenoxyd und 30·35 Proc. arseniger Säure mit wenig Wasser besteht, also wohl wesentlich arsenigsaures Wismuthoxyd ist.

Pseudomorphosen.

Ueber die Ansicht Wibel's, nach welcher der *Faserquarz* eine Pseudomorphose *nach Krokydolith* ist, siehe das Nähere unter Quarz (6).

A. Helland (7) analysirte *Olivin* (A.), welcher in kleinen Körnern im Serpentin von Snarum, dem bekannten Fundorte der Pseudomorphosen von Serpentin nach Olivin, eingeschlossen vorkommt, gleichzeitig mit dem einschliefsenden *Serpentin* (B.).

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CrO	MgO	X [1])	Summe	Sp. Gew.
A.	41·32	0·28	2·39	0·05	54·69	0·20	98·93	3·22
B.	42·72	0·06	2·25	Spur	42·52	13·39	100·94	2·58.

[1]) Glühverlust.

(1) Jahrb. Min. 1873, 790. — (2) Vollständiges Handbuch der Min. 3, 609. — (3) A. a. O. 606. — (4) Jahrb. Min. 1873, 793. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1249. — (6) Vgl. diesen Jahresber. S. 1149. — (7) Pogg. Ann. 148, 329.

Unter der Annahme einer Umwandlung des Olivins in Serpentin *ohne Volumänderung* und unter Berücksichtigung der Verschiedenheit des spec. Gew. ergiebt sich folgender Vergleich. Es enthält 1 cbcm Substanz in g :

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CrO	MgO	H_2O	Summe
Olivin	1·345	0·009	0·078	0·002	1·780	0·006	3·220
Serpentin	1·071	0·002	0·056	—	1·065	0·336	2·530
Aufnahme od. Abgabe	—0·274	—0·007	—0·022	—0·002	—0·715	+0·330	–

Alle gleichzeitig auf der Lagerstätte des Serpentins auftretenden Mineralien : Magnesit, Hydrotalkit, Quarz, Glimmer, Magnet- und Titaneisen, lassen sich mit Ausnahme des Titaneisens als Nebenproducte des Umwandlungsprocesses betrachten, wenn man eine geringe Zufuhr von CO_2 (für den Magnesit) und von Alkalien (für den Glimmer) annimmt. Das Titaneisen kennzeichnet sich durch die Art seines Auftretens als ein präexistirendes Mineral.

A. R. Leeds (1) beschreibt und analysirt Pseudomorphosen von *Talk* nach *Pektolith*, die sich in den Kalkspathadern des „Trapps“ von Bergen Hill, Hoboken, New-Jersey, vorfinden :

SiO_2	Al_2O_3	MgO	FeO	MnO	CaO	H_2O	Summe	Sp. Gew.
60·54	1·06	26·46	0·70	0·55	1·19	9·52	100·02	2·565.
60·57	0·98	26·67	0·74	0·76	1·68	9·09	100·44	

Nach R. v. Drasche (2) finden sich in einem halbkrystallinischen Urkalk von Plaben bei Budweis, Böhmen, bis 4 Kubikfuſs dicke Massen eines grünlichen Minerals (B.), die Feldspathkerne (A.) einschlieſsen, aus denen die äuſseren Umhüllungen sich offenbar gebildet haben.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	X [1])	Summe	Sp. Gew.
A.	60·49	24·33	—	4·07	1·46	4·23	5·04	1·69	101·31	2·68
B.	34·68	17·13	1·61	—	33·33	—	—	13·93	100·68	2·61.

[1]) Glühverlust.

(1) Sill. Am. J. [3] 6, 23. — (2) Min. Mitth. 1873, 125; Jahrb. Min. 1873, 957.

H. B. Cornwall (1) analysirte Pseudomorphosen nach *Kalkspath*, die Er als ein Gemenge von *Franklinit* mit *Manganoxydhydrat* deutet.

H_2O	CO_2	SiO_2	Fe_2O_3 [1])	Mn_2O_3	ZnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe
11·298	3·488	0·170	14·627	58·387	5·285	4·739	1·253	Spur		99·242.

1) Anderweitige Bestimmungen ergaben 12·777 und 16·129 Proc.

N. v. Kokscharow (2) und G. Tschermak (3) beschreiben *Malachit*pseudomorphosen *nach Atakamit* aus den Turjin'schen Kupfergruben im Ural. Von der ursprünglichen Substanz ist Nichts mehr vorhanden, dagegen gelang es, die Formen mit denen des Atakamits durch Messung zu identificiren.

A. Frenzel (4) fand in einem *Wismuthspath* von Mexico, der in Pseudomorphosen *nach Scheelspath* auftritt :

Bi_2O_3	CO_2	SO_3	H_2O	X [1])	Summe
90·10	7·00	0·27	1·30	0·80	99·47.

1) Rückstand.

Eine spätere Notiz (5) fixirt den genaueren Fundort : Grube in der Nähe der im Innern Mexico's gelegenen Stadt Guanajuato. Ein Theil der Krystalle rührt möglicher Weise von präexistirendem *Molybdänblei* her.

A. Stelzner (6) beschreibt Pseudomorphosen von *Chlorsilber nach gediegenem Silber* vom Cerro Negro, westlich von Chilecito in der Famatinakette, argentinische Republik. Die Hauptgangarten sind Braunspath, Eisenspath, etwas Manganspath, Quarz und Baryt, daneben Silber, Glaserz und Rothgiltig mit Blende. Am Ausgehenden ist der Eisenspath oft in Brauneisen, die bis 2 cm langen Zähne von Silber in Chlorsilber umgewandelt, die beim Auflösen in Ammoniak noch die Reste unveränderten Silbers in Form von Sand oder feiner Häutchen erkennen lassen.

(1) Am. Chemist (1873) 4, 127. — (2) Jahrb. Min. 1873, 421; vgl. hierzu die Bemerkungen C. Naumann's in Jahrb. Min. 1873, 393. — (3) Min. Mitth. 1873, 39. — (4) Jahrb. Min. 1873, 801. — (5) Jahrb. Min. 1873, 946. — (6) Min. Mitth. 1873, 247.

Derselbe (1) bespricht *Sandsteinpseudomorphosen nach Steinsalz* aus paläozoischen Schichten der Sierra de los Angulos, argentinische Republik. Gleichzeitig mit denselben auftretende kleine kreisrunde und flachgewölbte Protuberanzen derselben Sandsteine bieten so vollkommen die Form gewisser blasenartiger Salzefflorescenzen dar, daſs sie ebenfalls auf präexistirendes Steinsalz zu beziehen sind. Stelzner ist geneigt, auch den „fossilen Regentropfen“ gleiche Entstehung zuzuschreiben, eine Annahme, über deren Richtigkeit die Lage der Protuberanzen entscheiden könnte, da es sich dann nicht um Cavitäten der liegenden, sondern der hangenden Schicht handeln würde.

(1) Min. Mitth. 1873, 251.



Chemische Geologie.

Allgemeines; Topographie.

Daubrée (1) publicirt eine ausführliche Darstellung des Ursprunges der *sedimentären Gebirgsschichten.*

A. Knop (2) bespricht in Seinen „Studien über Stoffwandlungen im Mineralreiche, besonders in Kalk- und Amphiboloidgesteinen" eine Reihe der unter die Lehre vom *Metamorphismus* gehörenden Sätze. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt in einer Erörterung der für Gesteins- und Mineralumbildungen resultirenden Folgerungen, welche aus der experimentell stützbaren Annahme der Umkehr chemischer Verwandtschaften unter höherem Drucke und erhöhter Temperatur entspringen. Indem wir auf das Werk selbst verweisen, beschränken wir uns auf die Notiz, daſs Knop unter Amphiboloïden eine Reihe Mineralspecies (Granat, Mejonit, Leucit, Idokras, Magnesiaglimmer u. s. w.) versteht, für welche Er eine mit den Amphibolen verwandte Molecularconstitution annimmt.

H. v. Asten (3) schildert den Zusammenhang gewisser

(1) Bull. soc. géol. de France [2] [illegible], 305; Jahrb. Min. 1873, 554. — (2) Leipzig; im Ausz. Jahrb. Min. 1873, 93; Verh. geol. Reichsanst. 1873, 186. — (3) Ueber die in südöstlicher Umgegend von Eisenach auftretenden Felsitgesteine; Heidelberg.

Orthoklas- und Oligoklasgesteine aus der Umgegend Eisenachs mit chloritischen, glimmer- und talkführenden Schiefern und glaubt einen weit verbreiteten *Metamorphismus* annehmen zu können, der besonders an die Mitwirkung des überlagernden Zechsteins und an die der Humussubstanzen geknüpft sein soll.

F. Kuhlmann (1) betont die Volumzunahme, die mit der Bildung einer Reihe bei der *Verwitterung* entstehender wasserhaltiger Salze verbunden ist, und findet in dieser einen wichtigen Factor zur Auflockerung der Gesteine, namentlich in den Tropen, wo die Einwirkung des Frostes hinwegfällt.

C. W. Gümbel (2) unterscheidet die Oolithe als *Extoolithe* oder *Entoolithe*, je nachdem sich um einen Kern concentrische Schalen bilden (wie bei der Entstehung des Erbsensteins) oder je nachdem die Bildung von einer blasenartigen Hülle ausgeht, sei es nun, daſs dabei hohle Körnchen gebildet werden, sei es, daſs der Hohlraum durch Infiltrationen erfüllt werde. Der letztere Proceſs (den Gümbel besonders häufig bei Eisenoolithen beobachtete) liefert nicht die vollkommenen Kugeln, wie sie die Extoolithe zeigen. Eine Combination *(Dimorphoolithe)* tritt ein, wenn die Blasenoolithe überrindet werden.

E. Cohen (3) beschreibt eigenthümlich gestaltete *Kalkconcretionen* aus Südafrika, welche bisher allgemein für Artefacte gehalten wurden.

Einer ausführlichen Arbeit Vogelgesang's (4) über die geologische Beschaffenheit der Umgebungen von *Triberg* und *Donaueschingen* entnehmen wir eine Reihe Gesteinsanalysen, welche gehörigen Ortes reproducirt werden sollen. — Ein ohne Autornamen erschienener Artikel (5) „Gesteins- und Erzablagerungen des *Groſsherzogthums Luxemburg*" enthält sehr zahl-

(1) Ann. chim. phys. [4] **28**, 500; Dingl. pol. J. **208**, 127. — (2) Jahrb. Min. 1873, 808. — (3) Jahrb. Min. 1873, 391. — (4) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Groſsherzogthums Baden **30**. Heft: Geologische Beschreibung der Umgebungen von Triberg und Donaueschingen; Jahrb. Min. 1873, 431 (mit Uebergehung der Analysen). — (5) Berg. Hütt. Ztg. 1873, **22**, 49 u. 101.

reiche Analysen. Dieselben beziehen sich auf Blei-, Antimon-, Kupfer- und Eisenerze, sowie auf Gesteine der Trias, des Jura, Tertiär (Bohnerz) und Alluvium (Kalktuff). — F. Posepny (1) bespricht die Blei- und Galmeilagerstätten von *Raibl*, Kärnthen, F. Römer (2) die Mineralvorkommnisse, namentlich die reichen Erzlager, der *Sierra Morena*, Spanien. — C. Doelter (3) publicirt eine kurze Uebersicht über die Gesteine des *Tokaj-Eperieser Gebirges* in NO-Ungarn. — G. Maw (4) schreibt über *Atlas* und *Marocco*. — A. Stelzner (5) giebt mineralogische und geologische Details aus der *argentinischen Republik*.

Gesteinsanalysen.

Vogelgesang (6) bestimmte das spec. Gew. und den Gehalt an Kieselsäure von einer Reihe *Gneifs*varietäten des badischen Schwarzwaldes.

1 bis 6. Gneifse aus der Umgegend von Zindelstein, 9 km WNW von Donaueschingen; 1. gewöhnlicher Gneifs; 2. porphyrartiger; 3. feinflaseriger glimmerschieferartiger Gneifs; 4. brauner porphyritähnlicher Gneifs; 5. rother körnigflaseriger Gneifs; 6. feinschuppiger hornblendereicher Gneifs; 7 und 8. Gneifse von Unterkirnach, 6 km WNW von Villingen; 7. grobflaseriger Gneifs; 8. körnigflaserig, dem vorigen in 1·5 bis 2 m mächtigen Bänken eingelagert.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Spec. Gew.	2·708	2·724	2·712	2·685	2·617	2.769	2·725	2·650
SiO_2 in Proc.	55	56	59	68	65	58	56	75·8

Nach mehrtägigem Behandeln mit kalter verdünnter Salzsäure gingen in Lösung aus

1. = 23·64; 2. = 14·84; 3. = 23·48 Proc.

Der letzte Säureauszug enthielt 6 Proc. SiO_2, 6 Proc. Fe_2O_3, 5 Proc. Al_2O_3, sowie den gröfsten Theil CaO, MgO und der

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. 28, 317. — (2) Jahrb. Min. 1878, 256. — (3) Jahrb. Min. 1878, 397. — (4) Lond. geol. Soc. Q. J. 28, 85. — (5) Jahrb. Min. 1878, 726. — (6) In der S. 1208 dieses Jahresber. citirten Arbeit, 18 u. 19.

Alkalien der Gesammtmenge im behandelten Gestein, also beinahe die Hälfte seines Gehalts an Basen, aber nur etwa 1/14 der Kieselsäure. Vom Gestein No. 4 ergab die Gesammtanalyse:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	X [1]	Y [2]	Summe
63·34	15·44	11·89	2·93	1·76	3·36	1·29	100·01

[1]) Alkalien. — [2]) Glühverlust.

C. Deffner (1) bespricht die *Granit*einschlüsse in den vulkanischen Tuffen der schwäbischen Alp. Die Haupteigenthümlichkeiten derselben sind in der bisweilen vollkommen regelmäfsigen polyëdrischen Gestaltung, in der Verschiedenheit von Alpen- und Schwarzwaldgraniten, endlich in der Umwandlung zu trachytischem Material begründet.

G. C. Laube (2) beschreibt einen *Granitsyenit* von der Patursokbai, Südgrönland. Feldspathige Ausscheidungen, bald reiner Feldspath, bald mit Quarz und wenig Glimmer gemengt, liegen in einer dichteren, dunkleren Masse, die Hornblende anstatt Glimmer enthält.

Nach J. Muschketow (3) besteht das von Ossowsky unter dem Namen *Wolynit* beschriebene Gestein von Michailowka, Volynien, aus Hornblende und Plagioklas neben Magneteisen und Eisenkies. Die Structur erinnert an Kugeldiorit.

Th. Scheerer (4) veröffentlicht eine Arbeit über die sächsischen *Granulite*, welcher wir zunächst die folgenden Gesteinsanalysen entnehmen.

A. *Typische Granulite.* 1. Röthlicher *Granulit* von der Höllmühle bei Penig mit Granat ohne Glimmer, feinkörnige Grundmasse. — 2. Graulich fleischrother *Granulit* von Neudörfchen, dem vorigen ähnlich, mit Granat. Unter der Loupe läfst sich Quarz und Feldspath unterscheiden. — 3. Graulich weifser *Granulit* von der Klaumühle bei Limbach. In dichter Grundmasse Granat und ein schwarzes Mineral. — 4. Grauer *Granulit* von der Gasfabrik in Penig mit Granat und dem schwarzen Mineral. — 5. Dunkelgrauer *Granulit*, südlich von Burgstädt, Granat, Glimmer und das schwarze Mineral führend. — 6. Lichtgrauer *Granulit* von Neudörfchen mit Granat, Glimmer und dem schwarzen

(1) Württemb. naturw. Jahreshefte **29**, 121. — (2) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **68**, 73. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1873, 422. — (4) Jahrb. Min. 1873, 673.

Mineral in Spuren. — 7. *Graulich weißer schieferiger Granulit* von Steina bei Hartha. Ausgezeichnete Parallelstructur. Unter den typischen Granuliten die verbreitetste Varietät. 1 bis 7 von Rube analysirt.

B. *Gneiß-Granulite (und Granulit-Gneiße).* 8. Graulich weißer, schieferiger *Gneißgranulit* von Steina bei Hartha. Sehr verbreitet, analysirt von Rube. — 9. Dunkelgrauer *Granulit-Gneiß* von Neudörfchen, analysirt von Prölfs.

C. *Gneiße.* 10. *Gneiß-Granit* von Steina bei Hartha, analysirt von Prölfs. — 11. Röthlich grauer *Gneiß* vom Zusammenfluß der beiden Striegisbäche.

D. *Granite.* 12. Rother *Granit* von Mühlau bei Burgstädt, von Prölfs analysirt. — 13. Rother *Granit* zwischen Waldheim und Schönberg, in zahlreichen Gängen im ganzen Granulitgebiet entwickelt, a. von Rube, b. von Löscher analysirt. — 14. Graurother *Granit* zwischen Berbersdorf, Böhrigen und Arnsdorf sehr verbreitet, von Rube analysirt.

E. *Trappgranulite.* 15. Dichter *Gabbro* von Böhrigen bei Roßwein. — 16. *Gabbro* von Mahlitzsch. — 17. *Hypersthenit* von der Höllmühle bei Penig. — 18. *Trappgranulit* von Hartmannsdorf. — 19. *Trappgranulit* von der Klaumühle bei Limbach, mit dem typischen Granulite No. 8 in scharf gesonderten Platten wechsellagernd. — 20. *Trappgranulit* vom linken Zschopauufer oberhalb Ringethal, von Drechsel und Reichel analysirt. — 21. *Trappgranulit* zwischen Tanneberg und Obercrossen, von Rube analysirt. — 22. *Trappgranulit* von Nieder-Rossau, a. analysirt von A. Junge, b. von Ohl.

Einige dieser Analysen wurden bereits von A. Stelzner (1) publicirt, hier aber noch einmal berücksichtigt, weil sich überall Differenzen vorfinden und sei es auch nur hinsichtlich der Berechnung der Oxydationsstufen des Eisens und der damit zusammenhängenden des Wassergehalts. Die den Ordnungszahlen in Klammern beigefügten Ziffern beziehen sich auf unsere Zusammenstellung im Jahresber. f. 1871.

		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
A.	1.	76·38	12·89	2·35	wenig	0·45	0·35	7·59	—	0·22	100·18
	2. (1)	75·80	12·09	2·42	„	1.45	0·38	4·27	2·72	0·39	99·52
	3. (2)	75·46	12·09	3·75	„	1·22	0·66	3·96	2·46	0·25	99·85
	4.	72·97	12·69	4·55	„	2·33	0·63	3·46	3·16	0·13	99·92
	5.	71·25	14·28	4·32	„	2·84	0·92	3·02	2·76	0·16	99·55
	6.	73·47	14·86	3·64	„	1·62	0·67	3·95	1·80	0·21	100·22
	7.	73·37	14·09	3·31	„	1·54	0·76	4·25	2·49	0·27	100·08

(1) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1200.

		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
B.	8.(4)	74.60	12·84	2·66	wenig	0·73	0·23	5·82	2·39	0·75	100·02
	9.	73·03	11·82	wenig	6·50	3·70	2·01	1·04	1·01	0·87	99·98
C.	10.	70·88	14·31	—	3·02	1·42	1·28	7·72 [1]		1·37	100
	11.	65·63	17·21	2·22	2.01	1·16	1·06	8·48	—	1·82	99·91 [2]
D.	12.	74·07	12·79	1·63		0·64	0·27	6·45	3·03	0·70	99·58
	13a.	70.97	14·25	—	3·00	1·27	0·80	4·03	4·29	0·80	99·41
	13b.	70·65	14·26	—	3·10	1·23	0·64	4·38	3·88	1·17	99·31
	14.	70·43	15·45	—	2·66	1·47	0·68	4·83	3·30	0·64	99·45
E.	15.(10)	50·54	12·90		16·78 [3]	10·95	6·85	0·82	2·08	—	100·82
	16.(11)	49·45	19·28		13·26	9·81	4·18	—	2·59	1·02	99·59
	17.(12)	48·85	19·45		9·06	17·51	3·85	—	1·28 [1]	—	100
	18(9)	49·73	12·81		18·61	11·13	7·41	—	—	—	99·69
	19(8)	49·95	13·95		17·74	10·37	7·91	—	—	—	99·92
	20.	54·06	16·52		10·89 [4]	11·35	4·27	0·38	2·85	—	100·32
	21.	60·47	14·58		10·67	6·75	3·80	2·29	1·21	—	99·77
	22a.	68·15	17·00		10·29	1·66	1·33	1·20	0·50	—	100·13
	22b.	68·30	16·97		10·12 [5]	1·63	1·21	1·38	1·46	—	101·07

1) Aus der Differenz bestimmt. — 2) Einschliefslich 0·32 Proc. TiO_2. — 3) Einschliefslich 2·26 Proc. MnO. — 4) Einschliefslich 1·26 Proc. MnO. — 5) Einschliefslich 0·47 Proc. MnO und TiO_2.

Hinsichtlich der theoretischen Folgerungen können wir hier nur kurz erwähnen, dafs Scheerer die analysirten Gesteine mit Seinen Gneifstypen (rother, mittlerer und grauer Gneifs) vergleicht, in ihnen Umschmelzungsproducte namentlich der beiden erstgenannten Typen annimmt, während Er zugleich geneigt ist, in einigen der Trappgranulite umgeschmolzene Schiefer (1) anzusprechen. Als die wahrscheinlichste Zeit dieser Metamorphose wird nicht die Eruption des Granits, sondern die der Trappgranulite bezeichnet. In dem Streite zwischen C. Naumann und A. Stelzner (2) über die Genesis der Gesteine steht demnach Scheerer auf Seite des Ersteren.

(1) Die betreffenden Gesteine werden mit J. Fikenscher's Analysen verglichen; vgl. Jahresber. f. 1867, 1023. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1156.

Von A. Stelzner (1) wird eine Entgegnung gegen C. Naumann publicirt.

A. Streng (2) untersuchte die *Porphyrite* des Nahegebietes mikroskopisch. Es befanden sich darunter das Muttergestein des Tridymits (3) und Uebergänge zu *Quarzporphyren* und *Palatiniten* (4).

Vogelgesang (5) publicirt die von E. Meisinger ausgeführte Analyse eines *Porphyrgesteins*, das sich zusammen mit Gneifsbruchstücken und solchen des Rothliegenden bei St. Märgen im badischen Schwarzwalde vorfindet. In einer nelkenbraunen Grundmasse liegen wenige Quarzkörner und zahlreiche blutrothe Oligoklase.

A. Gesammtanalyse; B. in Salzsäure löslich.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	CO_2	H_2O	Summe
A.	57·609	18·446	7·694	0·256	4·017	0·258	5·470	2·926	0·728	2·280	99·674
B.	5·289	8·525	7·146	0·194	1·749	0·180	1·864	2·116	0,728	—	22·736

Ferner veröffentlicht Derselbe (6) die von K. Birnbaum ausgeführte Analyse eines *Glimmerporphyrs* von Rohrbach, badischer Schwarzwald. In einer dichten Grundmasse liegen als einzige Einsprenglinge Flasern von schwärzlich grünem Glimmer.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	CO_2	H_2O	Summe
A.	63·76	16·19	4·10	1·12	0·86	3·32	2·50	3·74	1·73	1·53	1·79	100·14

Endlich bespricht Er (7) einen dichten, hälleflintartigen sog. Hornsteinporphyr vom Kesselberg, SO von Triberg, Schwarzwald, analysirt von F. Geremont.

A. Gesammtanalyse; B. durch Salzsäure löslich.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	CO_2	H_2O	Summe
A.	84·12	9·38	1·78	0·08	0·01	0·85	0·25	0·14	3·68	100·19
B.	2·76	1·94	1·78	0·08	0·01	0·34	—	0·14	—	7·05

(1) Jahrb. Min. 1873, 744. — (2) Jahrb. Min. 1873, 225. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1140; f. 1872, 1098. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1168. — (5) In der in diesem Jahresber. S. 1208 citirten Arbeit, 47. — (6) A. a. O., 32. — (7) A. a. O., 30.

Vogelgesang berechnet hieraus die mineralogische Zusammensetzung zu 70 Proc. Quarz, 8 Proc. Orthoklas (z. Th.? Oligoklas), 20 Proc. Kaolin oder Pinitoïd, 0·3 Proc. Carbonat von Kalk, Magnesia und Eisenoxydul, 1·7 Proc. Eisenoxydhydrat.

G. Tschermak (1) beschreibt *Diallag* als Gemengtheil des quarzführenden *Porphyrs* von Grafsdorf (nicht : Crasdorf. Der Referent.) bei Leipzig.

A. v. Lasaulx (2) publicirt eine ausführliche Arbeit über die Eruptivgesteine des Vicentinischen, aus welcher wir hier nur die Gesteinsanalysen reproduciren können.

1. *Quarzfreier Orthoklasporphyr* von Pieve. — 2. *Orthoklas* aus Demselben. — 3. *Porphyrit* von der Guizze di Schio. — 4. Sogenannter *Pechsteinpeperit* von der Rasta bei Recoaro. Lasaulx läfst es unentschieden, ob ein klastisches Gestein vorliegt, indem die Bestandtheile eines dioritischen oder porphyrischen Gesteins von Glasmasse umhüllt wurden, oder ob die im Gesteine auftretenden Hornblende-, Feldspath- und Glimmer-Krystalle Ausscheidungen sind. — 5. *Porphyr* von Fongara. In thonsteinartiger Grundmasse liegt Feldspath und Glimmer aber kein Quarz. — 6. Zersetztes Gestein von der Rasta bei Recoaro; vermuthlich Verwitterungsproduct von No. 5. — 7. *Pechsteinporphyr* von der Rasta. — 8. *Gabbro* aus der Nähe von Valle de Signori aufwärts im Serpathale.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	CO_2	X [1])	Summe	Spec. Gew.
1.	61·07	18·56	2·60		2·86	1·08	6·83	8·18	1·86	2·18	99,67	2·59
2.	64·62	18·78	1·48	—	1·54	0·58	9·28	4·88	—	0·36	100·77	—
3.	60·86	14·62	7·91	Spur	3·18	1·96	3·26	6·92	2·11	2·95	100·77	2·670
4.	64·31	15·81	2·25	—	2·32	1·18	8·58	5·82	—	4·81	99·48	2·49
5.	64·78	14·44	5·46	—	2·35	1·20	4·63	0·88	2·82	3·86	100·37	2·586
6.	42·25	4·52	8·76	Spur	18·27	0·48	6·88	0·99	15·85	1·48	98·93	2·589
7.	62·02	16·16	5·25	—	5·89	0·94	1·18	2·92	1·08	4·91	99·85	2·466
8.	50·82	16·22	4·74 [2])	—	10·72	8·21	1·07		0·91	1·88	99·67	2·851

[1]) Glühverlust. — [2]) Aufserdem 5·60 Proc. FeO. — In 3. Spur von Li.

A. Guyerdet (3) analysirte mehrere krystallinische Gesteine der Umgegend von Roanne, Loire, Frankreich.

1. *Porphyr* von Saint-Just-en-Chevalet. In einer orthoklastischen Grundmasse liegen grofse Orthoklase, kleine Oligoklase, schwarzer Glimmer und sehr

(1) Min. Mitth. 1873, 47. — (2) Min. Mitth. 1873, 70. — (3) Bull. soc. géol. [3] 1, 499.

häufig Lamellen eines grünen Talkes (Pinitoïd?). — 2. *Porphyr* von Boën-sur-Lignon. Die feldspathige Grundmasse (vermuthlich Oligoklas) umschließt Oligoklas, zahlreichen schwarzen Glimmer, einigen Talk (Pinitoïd) und selten Quarz, in Doppelpyramiden krystallisirt. — 3. Grauer, porphyrartiger *Eurit* von la Bombarde bei St. Romain d'Urfé. In der vermuthlich von Anorthit gebildeten Grundmasse liegen Anorthit, Oligoklas, Hornblende und Quarz. — 4. *Diorit*, von demselben Fundorte, aus Oligoklas, Hornblende und etwas Eisenkies bestehend.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	CO_2	X [1])	Summe	Sp.Gew.
1.	62·30	19·70	3·78	4·50	1·10	3·45	2·57	0·70	1·62 [2])	99·72	2·23
2.	68·30	15·60	7·47	2·60	1·60	0·19	1·70	—	2·23	99.69	2·85
3.	64·00	18·00	5·40	4·30	3·60	0·80	1·60	—	1·90	99·60	2·17
4.	58·00	13·00	9·00	5·60	7·20	2·70	1·30	—	8·00	99·80	2·35

1) Glühverlust. — 2) Wasser als Differenz aus dem gesammten Glühverluste bestimmt.

R. Daintree (1) veröffentlicht eine geologische Skizze von *Queensland*, welcher wir unter Anderem (2) die folgenden Analysen krystallinischer Felsarten entnehmen :

1. *Diorit* von Gympie. Der Goldreichthum des Ortes ist an Quarzadern dieses Gesteins geknüpft, während die begleitenden Tuffe (No. 2) goldleer oder doch goldarm sind. Das Gestein enthält Hornblende, Plagioklas, Orthoklas, wenig Glimmer und Eisenkies; a. Gesammtzusammensetzung; b. in Salzsäure löslich (54·775 Proc.); in Salzsäure unlöslich (45·225 Proc.). — 2. Versteinerungsführender *Tuff*, ebendaher. Stark verändertes Gestein, das nur noch Augit und Magneteisen in chloritischer Masse erkennen läßt; a. und b. (54·900 Proc.) und c. (45·100 Proc.) wie bei No. 1. — 3. *Syenit-Granit* von Ravenswood. Plagioklas, Quarz, Glimmer und Hornblende lassen sich nachweisen. Vom Analytiker als metamorphes Gestein bezeichnet. — 4. *Porphyr* von Rockhampton. In der Grundmasse liegt verwitterter Feldspath, wenig Magneteisen und Chlorit. — 5. *Diorit* vom Gilbert-Flusse. Enthält Hornblende, Feldspath, wenig Quarz und Chlorit. — „*Felsit*" von Mount Wheeler, analysirt von Thompson. Eine feldspathige Grundmasse enthält grüne Körner und Hornblendekrystalle; a. in Salzsäure unlöslich (96·75 Proc.), b. in Salzsäure löslich (3·25 Proc.) — 7. „*Felsit*" von Paddy's Gully. Stark zersetzt. — 8. „*Felsit*" vom Upper Cape, dem vorigen ähnlich, doch weniger zersetzt. — 9. „*Felsit*" von Rockhampton. Mikroskopisch ist Quarz, Plagioklas und zersetzter Kupferkies nachweisbar. — 10. *Trachyt* von Gladstone, dem von Puy de Dome ähnlich. — 11. „*Epidotfels*" vom Bowen-Fluß. Soll aus zweierlei Epidot-Varietäten und Plagioklas bestehen; a. und b. (66·275 Proc.) und c. wie oben bei No. 1. — 12. „*Prehnitfels*", ebendaher. Wesentlich aus Prehnit, mitunter in Pseudomorphosen nach Feldspath, Kalkspath, etwas Kupfercarbonat und Magneteisen bestehend.

(1) Lond. geol. Soc. Q. J. **28**, 271. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1140 und 1194.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	S	CO_2	H_2O [1]	H_2O [2]	Summe	Sp. Gew.
1a.	50·500	18·485	1·470	6·440	8·800	8·580	0·685	1·655	0·190	0·820	1·600	0·850	99·975	2·752
b.	41·944	19·562	2·683	7·786	10·087	9·940	0·210	2·000	0·347	1·400	2·921	1.552	100·482	—
c.	60·862	17·187	—	5·180	7·240	6·821	1·028	1·226	—	—	—	—	99·544	—
2a.	48·150	21.570	8·610	8·520	12·450	1·785	1·810	1·710	—	8·560	1·100	0·500	99·265	—
b.	28·234	23·442	6·575	11·666	16·074	2·022	—	—	—	6·484	2·008	0·910	97·410	—
c.	60·758	19·395	—	4·800	7·206	1·878	2·904	8·791	—	—	—	—	100·722	—
3.	60·066	21·180	—	5·583	4·833	2·078	2·120	2·288	—	—	1·805	0·650	99·998	—
4.	61·438	20·298	1·220	8·260	8·238	1·566	1·686	6·178	—	—	0·725	0·800	99·889	2·712
5.	47·465	19·485	1·570	11·785	7·400	5·670	0·280	2·725	0·885	1·461	1·150	0·850	99·626	—
6a.	76·28	12·64	0·92	0·85	0·33	Spur	8·30	4·59	—	—	0·16		99·07	2·564
b.	86·54	28·97	11·59	—	1·57	Spur	1·14	2·00	—	—	19·98		96·79	
7.	70·800	19·186	1·164	—	—	0·827	1·826	1,208	—	—	8·250	1·425	99·686	—
8.	74·000	16·187	0.968	—	—	0·627	8·791	0·987	—	—	0·750	2·650	99.905	2·451
9.	69·900	12·787	4·418	—	—	0·180	0·600	6·589	—	—	8·500		99·694	—
10.	67·800	14·666	5·350	—	—	—	5·658	4·600	—	—	0·700	0·600	99·869	2·820
11a.	42·880	24·905	7·785	0·210	19·565	2·145	0·185	0·590	—	—	0·975	0·825	99·965	8·172
b.	87·048	26·878	8·698	0·316	21·198	2·846	—	—	—	—	1·471	1·244	99·819	—
c.	52·112	20·947	5·960	—	16·882	2·208	0·549	1·749	—	—	—	—	99·907	—
12.	42·088	21·606	8·829	—	28·688	—	—	—	—	—	2·900		99·826	2·844

[1]) Gebunden. — [2]) Hygroskopisch.

In 9. außerdem 1·875 CuO, Spuren von TiO_2, Mn; in 11a. 0·400 Kupfer, in 11b. 0·685 Kupfer, in 12. 0·825 Kupfercarbonat.

Vogelgesang (1) publicirt folgende Analysen von *Dioriten* aus dem badischen Schwarzwalde.

1. Körniger, deutlich gemengter *Glimmerdiorit* aus dem Willmendobel bei Oberglotterthal. — 2. Schieferiger, deutlich gemengter *Diorit* vom Hulochhof bei St. Peter. — 3. Rother grünscheckiger *Dioritaphanit* von der Schanze am hohlen Graben bei St. Märgen. — 4. Dunkler *Aphanitschiefer* vom Tafelbühl bei Yach. — 1. u. 2. analysirt von H. Körner, 3 u. 4. von A. Mayer.

	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO [1]	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	48·4	0·69	27·7	—	7·5	9·2	Spur	1·5	4·9	1·6	101·49
2.	48·5	1·24	19·0	—	9·54	12·8	2·6	1·9	5·2	0·69	100·97
3.	58·8	0·04	13·5	13·8	—	7·5	1·7	1·69	2·92	2·0	100·95
4.	51·8	0·2	8·6	24·8	—	7·5	0·8	0·96	2·33	1·7	98·69

[1] Als Fe_2O_3 bestimmt.

Auffallend ist der unbedeutende Gehalt an MgO in diesen Hornblendegesteinen.

P. W. Oeberg (2) beschreibt den *Eukrit* von Upland. Das uns allein zugängliche Excerpt reproducirt keine Analysen.

C. Doelter (3) untersuchte die Gesteine, in denen die Pyropen von Meronitz, Böhmen, eingeschlossen sind. Es sind theils *Serpentine*, theils opalartige Gesteine, durch Uebergänge mannigfaltig verknüpft. So gab eine Gesteinsprobe :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 Cr_2O_3	FeO	CaO	MgO	H_2O	CO_2	Summe
80·10	0·30	Spur	2·74	3·08	3·39	6·09	5·24	100·94

deren Gehalt sich demnach auf ungefähr 80 Proc. Opal, 10 Proc. Serpentin, 10 Proc. Carbonate berechnet. Die Serpentine werden nach Sandberger's Vorgang (4) auf Olivinfels zurückgeführt, der Opalgehalt auf Infiltrationen durch Quellwässer.

C. W. Gümbel (5) bespricht die Zusammensetzung des Augitporphyrs, für welchen Er den Namen *Augitophyr* vorschlägt. Er ordnet denselben den Diabasgesteinen unter, von denen er qualitativ durch den Feldspath (vermuthlich Labrador statt Oligoklas), quantitativ durch höheren Gehalt an Augit

(1) In der S. 1208 dieses Jahresber. citirten Arbeit, 41. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 1468. — (3) Min. Mitth. 1878, 18; Jahrb. Min. 1878, 648. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1866, 978. — (5) Münch. Acad. Ber. 8, 60.

verschieden ist. Ferner betheiligt sich an der Zusammensetzung sehr vorwaltend ein dem Chlorit ähnliches Mineral, sowohl in mikroskopischen Putzen als als Bestandtheil der Grundmasse. Die letztere muſs sehr basisch sein, da der Gesammtgehalt des Gesteins an Kieselsäure hinter dem des Feldspaths und Augits zurückbleibt.

Einer Abhandlung C. Doelter's (1) über die *Tuff*bildungen in Süd-Tirol entnehmen wir die folgenden Analysen :

1. *Augitporphyr* vom Sasso di Messodi an der Padon-Spitze, von v. Richthofen als sog. Eruptivtuff bezeichnet. Analysirt von Epp. — 2. u. 3. *Pietra Verde* vom Monte Frisolet bei dem Dorfe Andraz im Buchensteiner Thal. Der Name „Pietra Verde" wird sehr verschiedenen Tuffbildungen beigelegt; im speciellen Falle weist die chemische Zusammensetzung auf einen Quarzporphyrtuff hin. Analysirt von P. Schridde.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	P_2O_5	CO_2	Summe
1.	58·17	15·57	3·12	2·42	4·88	4·18	3·58	3·22	3·31	1·21	—	99·66
2.	68·95	10·44	1·30	1·82	5·07	1·47	2·96	2·14	0·60 [1])	—	3·74	99·49
3.	69·10	10·50	—	3·97	4·62	1·04	7·15		3·28			99·61

[1]) Im Original steht fälschlich 6·60.

J. Niedzwiedzki (2) publicirt in einer Arbeit über *Banater Eruptivgesteine* folgende Analysen :

1. Gestein aus wenig Orthoklas, viel Plagioklas, Glimmer, Hornblende und Quarz bestehend, vielleicht als *quarzführender Diorit* zu bezeichnen aus dem Thale Pauli Bekehrung bei Dognaczka. — 2. Feldspath aus No. 1., nach Abzug des Or aus Ab_4An_3 bestehend. — 3. Gestein von Saszka, aus einer Grundmasse, milchweiſsem Plagioklas und Hornblende bestehend.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	CO_2	H_2O	Summe
1.	65·71	17·08	2·84	1·79	2·57	5·24	1·02	3·87	—	—	100·12
2.	58·82	27·70	—	—	—	7·49	0·74	6·24	—	—	100·99
3.	59·07	14.59	3·01	0·56	2·73	10·47	4·16	3·75	0·63	0·89	99·86

C. Doelter (3) giebt eine kurze Classification der *Trachyte* des Tokay-Eperieser Gebirges. Auch J. Szabó (4) beschäftigt sich mit einem „natürlichen Systeme" der Trachyte, in denen Er in genetischer Beziehung theils nur oberflächlich me-

(1) Jahrb. Min. 1873, 569. — (2) Min. Mitth. 1873, 255. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1873, 172. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1873, 310.

tamorphosirte Sedimente, theils durch „local intensiv gewordenen Chemismus, Krystallisation und Druck" entstandenen Vulkanismus gebildete Gesteine erblickt.

K. v. Hauer (1) analysirte eine Reihe der von F. v. Andrian (2) beschriebenen Gesteine. In der unten folgenden Reproduction bedeutet a. die Bauschanalyse des Gesteins, b. die des isolirten Feldspaths.

1. *Grünsteintrachyt* von Milno Mytilene; braust stark mit Säure, die dem Gestein aufser Kohlensäure 4·17 Proc. FeO, 7·98 CaO und 1·42 MgO entzieht. — 2. *Rhyolith* von Malido; braust wenig, giebt beim Erhitzen etwas saures Wasser und Salmiak. — 3. *Andesit* von der Nordküste von Mytilene; braust wenig, giebt neutrales Wasser. — 4. *Perlit* von Molivo; braust nicht, giebt Wasser und Salmiak. — 5. *Andesit* auf dem Wege Erissa-Zalaris; braust nicht, giebt neutrales Wasser. — 6. Gestein aus der nördlichen Bucht von Mytilene, NO von Molivo; giebt etwas neutrales Wasser. — 7. Hauptgestein im Mithalia-Thal; braust wenig, giebt saures Wasser. — 8. Gestein vom Eliasberg bei Molivo.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	CO_2	H_2O	Summe	Sp.Gew.
1a.	54·54	16·01	2·00	3·78	4·08	5·64	4·25	4·32	6·42		101·04	2·702
b.	55·38	18·91	—	—	0·93	4·63	9·00	3·41	2·83	4·89	99·98	2·596
2a.	68·12	15·50	—	3·32	Spur	0·96	5·79	4·31	1·78		99·78	2·480
3a.	58·30	17·39	5·47	0·93	2·36	5·11	4·04	4·35	2·45		100·40	2·623
b.	56·47	28·16	—	—	Spur	8·15	2·02	4·88	1·74		101·42	2.626
4a.	65·66	15·78	3·25	0·16	0.88	2·07	5·82	3·77	3·45		100·84	2·459
5a.	58·00	17·65	5·98	0·37	2·40	4·59	4·04	4·98	3·28		101·29	2·570
b.	57·02	26·45	—	—	—	8·99	2·30	4.10	1·54		100·40	2·627
6a.	64·28	16·16	—	4·14	1·03	3·70	5·13	5·66	1·41		101·51	2·604
b.	60·83	23·87	—	—	—	4·00	6·00	6·79	0·21		101·70	2·699
7a.	54·70	18·19	6·65	0·10	2·29	4·90	5·07	3·04	5·97		100·91	2.498
8a.	58·14	16·03	7·59	0·23	1·80	5·27	2·80	6·00	1·93		99·79	?

Aufserdem Spuren von Mn in No. 2, 3 und 7.

R. v. Drasche (3) veröffentlicht Beiträge zur Kenntnifs der *Eruptivgesteine* Steiermarks. Wir können der Arbeit nur die Gesteinsanalysen entnehmen.

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1873, 213. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1358. — (3) Min. Mitth. 1873, 1; Jahrb. Min. 1873, 763.

1. *Quarzhornblendeandesit* von Wöllan; 2. und 3. *Hornfelstrachyt* von Markt Tüffer, 2. rothe, 3. grüne Varietät; 4. *Trachyttuff* (v. Rosthorn's Leutschittuff) von Wöllan.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O_3	K_2O	X[1])	Summe	Spec. Gew.
1.	64·09	10·82	3·24	3·50	6·65	2·52	2·93	1·01	6·07	100·83	2.57
2.	81·67	9·15	1·72	—	0·78	—	2·38	4·83	0·31	100.84	—
3.	77·74	9·45	2·23	—	1·94	0·66	3·66	4·08	1·19	100·95	2·75
4.	67·31	8·91	2.17	3·58	5·13	1·44	6.30	—	5·60	100.44	2.51

[1]) Glühverlust.

C. Doelter (1) untersuchte die quarzführenden *Andesite* in Siebenbürgen und Ungarn. Wir entnehmen der Arbeit folgende Mineral- und Gesteinsanalysen.

1 bis 3. Feldspathe: 1. aus dem Dacit von Kisbánya; 2. aus dem Quarz-Andesit vom Hajtó (südliches Gehänge); 3. westliches Gehänge desselben Berges, spec. Gew. = 2·707; 4. trachytischer Dacit vom Zuckerhut nordwestlich von Nagyag; 5. porphyrartiger Dacit von Kapnik, analysirt von Hagen; 6. porphyrartiger Dacit von Kis-Sebes, rechtes Körös-Ufer; 7. ein ähnliches Gestein von Nagy-Sebes in der Nähe des Schlosses Sebesvar; 8. desgleichen vom Haytó, westliches Gehänge (vgl. Nr. 3); 9. quarzarmer Andesit aus dem Illova-Thale, zwischen Magura und Illovamare, analysirt von Bausenberger.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	CO_2
1.	56·05	28·11	—	—	—	10·10	—	0·99	4·65	—	—
2.	54·54	28·93	—	—	—	10·70	—	5·83 [1]) (K₂O + Na₂O)		—	—
3.	54·19	29·71	Spur	—	—	11·42	—	1·13	4·50	—	—
4.	62·14	18·20	4·00	0·45	Spur	6·52	2·68	1·10	3·54	0·70 (H_2O + CO_2)	
5.	58·05	13·07	6·24	4·12	0·23 [2])	3·69 [3])	3·54	2·67	2·62	2·43	3·64
6.	66·32	14·33	5·53	0·25	Spur	4·64	2·45	1·61	3·90	1·13 (H_2O + CO_2)	
7.	67·17	16·96	3·45	1·20	Spur	4·46	1·50	1·55	3·70	0·89 (H_2O + CO_2)	
8.	58·01	18·19	3·40	2·89	Spur	7·55	3·01	1·39	3·92	1·60 (H_2O + CO_2)	
9.	55·91	14·99	10·01	0·04	0·71	8·46	1·70	1·78	3·43	2·30	—

[1]) Aus der Differenz bestimmt, unter Berücksichtigung einer späteren Correctur des Verfassers. — [2]) Mn_2O_3. — [3]) Nach späterer Notiz corrigirt.

Summen: 1. = 99·90; 2. = 100; 3. = 100·95; 4. = 99·33; 5. = 100·30; 6. = 100·16; 7. = 100·88; 8. = 99·96; 9. = 99·33.

Wie die oben (2) mitgetheilte Analyse G. vom Rath's (3)

(1) Min. Mitth. 1873, 51; Jahrb. Min. 1873, 772; einige Correcturen hierzu Min. Mitth. 1873, 217. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1167. — (3) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. [illegible], 378.

beweist, enthalten die Hornblendeandesite mitunter *Labrador* anstatt *Oligoklas*.

F. Sandberger (1) liefs zur Stütze Seiner schon früher (2) fixirten Ansichten über das Verhältnifs der Gesteine *Basalt*, *Anamesit* und *Dolerit* mehrere der Bestandtheile des Dolerits vom Frauenberg bei Heubach unweit Brückenau in sorgfältig ausgesuchtem Materiale analysiren. Wir haben diese Analysen bereits oben (3) mitgetheilt. Hiernach besteht der Dolerit aus Andesin, Titaneisen, Augit, zurücktretender Olivin und Apatit, während die Basalte *kein* Titaneisen und vermuthlich Labrador statt Andesin enthalten. Dabei wird darauf aufmerksam gemacht, dafs es auch Basalte (z. B. Löwenburg, Siebengebirge und Oberbrechen, Nassau) giebt, die sich durch grobes Korn, aber nicht durch ihre mineralogische Beschaffenheit dem Dolerite nähern.

A. Streng und K. Zöppritz (4) beschreiben einen gut erhaltenen *Basalt*vulkan, den Aspenkippel bei Climbach unweit Giefsen. An der östlichen Seite des Kraters finden sich Schlackenagglomerate, aus Basaltbrocken, durch Tuff verkittet, bestehend. Ihnen eingeschlossen kommt Buntsandstein und ein amorphes braunes Mineral vor, das an Palagonit erinnert, sich aber von diesem dadurch unterscheidet, dafs es nicht gelatinirt. Auch in den deutlich geschichteten Tuffen tritt es in Form einzelner Körner auf. Die Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	Sp. Gew.
36·80	9·61	12·95	2·07	3·36	0·41	0·62	35·02	100·84	1·777.

Th. Petersen (5) tritt für die von H. Rosenbusch (6) bezweifelte Selbständigkeit Seines *Hydrotachylyt* ein. Gleichzeitig publicirt Er Analysen von frischem (A.) und zersetztem (B.) *Tachylyt* aus dem Basalte vom Rofsberg bei Darmstadt.

(1) Münch. Acad. Ber. 3, 140; Jahrb. Min. 1874, 88. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1361. — (3) Vgl. diesen Jahresber. S. 1167 u. 1183. — (4) Aus 14. Jahresber. der Oberhessischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde in Jahrb. Min. 1873, 427. — (5) Jahrb. Min. 1873, 385; J. pr. Chem. [2] 7, 153. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1220; f. 1872, 1126.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3, FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe	Sp. G.
A.	66·42	0·31	13·07	3·66	1·30	1·19	6·09	7·36	0·73	100·13	2·524
B.	62·43		17·12	1·82	0·68	0·30	6·19	7·95	2·81	99·30	—

Außerdem in Beiden Spuren von MnO.

Ueber die Bestandtheile des Muttergesteins (1) giebt Er nach eigenen Untersuchungen und solchen Sandberger's, Möhl's und Rosenbusch's folgenden Katalog: Augit, Olivin, Nephelin, Titanmagneteisen, Apatit, Plagioklas, Leucit, Glimmer, Melilith, Hauyn oder Nosean, Kalkspath, ferner Tachylyt und Hydrotachylyt als Einschlüsse, endlich Osteolith und Zeolithe als Zersetzungsproducte. — H. Möhl (2) publicirt sowohl über diesen Basalt, als über den des Kreuzberges in der Rhön und der kleinen Schneegrube im Riesengebirge mikroskopische Details. Gleichzeitig enthält die Arbeit vergleichende Untersuchungen über Tachylyt, Hydrotachylyt und Hornstein's (3) Nigrescit. — Derselbe (4) veröffentlicht mikroskopische Untersuchungen badischer Basalte. — J. Niedzwiedzki (5) berichtet über *Basalt*vorkommnisse im Mährisch-Ostrauer Steinkohlenbecken. — G. Untchj (6) analysirte steyerische *Basalte*, die Peters mikroskopisch untersuchte.

1. Weitendorf bei Graz. Feldspath-Basalt mit glasiger Grundmasse. — 2. Klöch. Dichter Basalt. In einem Gemenge von durchsichtiger und opaker Substanz liegen polysynthetische Krystalle. Augit- und Olivinkrystalle fehlen, Gruppen feiner Nadeln werden als Apatit gedeutet. — 3. Klöch. Schwammig-poröse Basaltlava.

	SiO_2	TiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	54·08	1·44	Spur	16·89	11·62	4·18	4·91	Spur	2·31	1·96	3·61	100·50
2.	42·76	1·83	0·88	11·57	16·94	3·90	2·22	2·10	3·25	10·62	4·23	100·30
3.	44·15	0·84	0·83	15·41	20·85	—	4·54	8·56	0·31	4·48	—	100·17[1]

[1]) Unbedeutende Differenz zwischen Summe und Posten.

A. Guyerdet (7) analysirte eine „*Mandelsteinwacke*" aus

(1) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1166. — (2) Jahrb. Min. 1873, 449. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1867, 994. — (4) Jahrb. Min. 1873, 824. — (5) Jahrb. geol. Reichsanst. 23, 283. — (6) Aus Mitth. d. naturwissenschaftl. Vereins f. Steyermark in Jahrb. Min. 1873, 321. — (7) Bull. soc. géol. [3] 1, 498.

den Steinbrüchen von la Tessonne bei Roanne (Loire). Das Gestein bildet Gänge im Jurakalk, der Contactwirkungen unterlegen ist. Der Feldspath des Gesteins ist vermuthlich Labrador, die Mandeln sind mit Kalkspath und Braunspath gefüllt, Mineralien, welche gleichzeitig als Spaltenausfüllungen auftreten.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	CO_2	H_2O[1])	Summe	Sp. Gew.
43·00	19·15	8·55	7·50	0·70	0·65	2·30	5·20	12·75	99·80	1·82.

[1]) Als Differenz aus dem Gesammt-Glühverlust bestimmt.

F. Sandberger (1) theilt zur Vervollständigung der Charakteristik des von Ihm (2) als *Buchonit* neu eingeführten Gesteins die von E. v. Gerichten ausgeführte Analyse einer mittelkörnigen Varietät vom Calvarienberge bei Poppenhausen, Rhön, mit.

A. In Salzsäure löslich (40·78 Proc. des Ganzen); B. in Salzsäure unlöslich; C. Gesammtanalyse. Spec. Gew. = 2·85.

	SiO_2	P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
A.	33·19	1·50[1])	14·80[2])	9·37	11·56	9·84[3])	2·78	2·16	12·08	2·77	100·05
B.	54·64	—	14·46	10·68	2·34	7·15	0·44	5·25	5·04	—	100
C.	45·84	0·66	14·32	10·18	6·42	8·40	1·47	3·96[4])	8·77	1·21	101·23

Aufserdem Spuren von Cl.

[1]) Im Original fälschlich : 2·50. — [2]) Im Original fälschlich : 15·80. — [3]) Im Original fälschlich : 0·84. — [4]) Im Original fälschlich : 3·56.

H. Möhl (3) spricht sich gegen eine Lostrennung des Buchonits vom Basalt aus.

C. W. C. Fuchs (4) corrigirt einige Zahlen in Seiner von uns unter No. 2 reproducirten (5) Analyse eines *Trachyts* von Ischia. Es gestaltet sich hiernach die betreffende Analyse, wie folgt :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	MnO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	X[1])
62·17	20·88	2·26	2·12	0·45	1·68	Spur	6·76	4·40	0·08	0·25.

[1]) Glühverlust. Aufserdem 0·0024 Proc. Cl. Summe = 100·95.

(1) Münch. Acad. Ber. 3, 11; Jahrb. Min. 1873, 647; die Correcturen nach gütigen Mittheilungen des Analytikers an den Referenten. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1165. — (3) Jahrb. Min. 1873, 849. — (4) Min. Mitth. 1873, 48. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1168.

F. Fouqué (1) untersuchte die *Santorinlaven* mikroskopisch.

C. Osterland und P. Wagner (2) analysirten *Vesuvasche*, die am 18. April 1872 in Neapel gesammelt worden war. Die Analysen, die aufserdem Spuren von S und H_2SO_4 ergaben, unterscheiden sich von denen Rammelsberg's (3) durch einen minimalen Gehalt an Alkalien, ein Umstand, welcher der Behauptung Scacchi's (4) von der wesentlichen Betheiligung des Leucits an der Zusammensetzung der Asche direct widerspricht.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	X[1]	P_2O_5	Summe
47·58	24·95	4·90	3·60	3·33	12·85	1·41	0·90	99·47
47·75	24·87	4·83	n. best.	3·70	12·94	n. bestimmt		—

1) Alkalien.

S. de Luca (5) untersucht *Stalagmiten*, die sich, kleinen Stalactiten an der Decke entsprechend, auf dem Boden der Mündung der grofsen Fumarole der *Solfatara* bis zu einer Höhe von 46 mm und einem Durchmesser von 19 mm bilden. Er macht besonders auf den Gehalt an Arsen aufmerksam, wodurch das Auftreten desselben in den Wässern der Solfatara von Pozzuoli (6) erklärt wird :

SO_3	SO_2	As_2O_3	Al_2O_3	CaO	$2NH_3, H_2O$	Cl	FeO	SiO_2	H_2O[1]	X[2]
20·7	3·6	1·5	7·9	6·9	5·8	1·5	1·4	0·8	27·8	22·7.

1) Bei 100°. — 2) P_2O_5, MgO, K_2O, Na_2O.

H. Mäder (7) publicirt eine Analysenreihe thüringischer *Schiefer* aus der Nähe von Lehesten bei Gräfenthal. Ohne auf die Folgerungen des Verfassers in Bezug auf technischen Werth der Proben eingehen zu können, reproduciren wir die Analysen.

1. Grauer Schiefer, körnig, mit Kalkspath. — 2. Grauer Schiefer, leicht zerreiblich, fettig anzufühlen. — 3. Hellgrau, weich und leicht zerreiblich. —

(1) Compt. rend. 77, 1322; vgl. diesen Jahresber. S. 1166. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 285. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1170. — (4) Ebendaselbst. — (5) Compt. rend. 76, 357. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1389. — (7) Arch. Pharm. [3] 3, 197 u. 289. Wir warnen vor dem Gebrauche der tabellarischen Uebersicht, die sehr reich an Fehlern ist, so dafs viele der oben reproducirten Zahlen durch wiederholte Berechnungen aus den analytischen Unterlagen richtig gestellt werden mufsten.

4. Hellgrau mit blätterigem Bruch. — 5. Blaugraue feste Stücke von blätterigem Bruche. — 6. Grau, fest, feinkörnig. — 7. Sehr hart, blaugrau. — 8. Dunkelblau, spaltbar. — 9. Sehr fest, schwer spaltbar. — 10. Derbe Knollen mit Eisenkies. — 11. wie 10. — 12. Braunes, wenig zusammenhängendes Gestein mit Eisenkies. — 13. Dunkelblau, spaltbar mit organischen Einschlüssen. — 14. Um wenig heller. — 15. Feste dunkelblaue Platten. — 16. Dünne Platten, weifs geadert. — 17. Locker und zerreiblich. — 18. Dunkelblau, sehr fest. — 19. Ebenso, doch heller. — 20. Dunkelblau mit Rostflecken. — 21. Eine Schieferplatte, die seit 1568 auf dem Dache der Veste Heldburg gelegen hatte.

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MnO	K_2O	Na_2O	SO_3	S	CO_2	H_2O	X [1])
1.	44·702	23·232	15·384	9·018	0·683	1·780	0·254	—	—	1·606	1·09	3·303
2.	39·847	23·394	19·248	8·871	0·502	1·21	2·56	—	—	—	1·81	2·394
3.	19·00	9·60	14·00	30·18	0·465	1·116	1·873	—	—	8·33	1·31	3·545
4.	45·167	19·154	19·261	6·778	0·332	3·207	2·32	—	—	—	1·72	4·03
5.	66·290	10·765	14·811	2·325	—	2·84	1·908	—	—	—	—	1·683
6.	81·919	5·710	6·041	1·668	1·307	0·503	0·736	0·125	—	—	0·79	0·92
7.	56·808	15·588	17·915	1·914	0·754	2·371	1·171	—	—	—	1·18	3·094
8.	61·958	11·246	17·557	3·140	0·902	1·460	0·660	0·246	—	—	1·117	2·953
9.	63·088	10·166	17·858	2·052	0·58	1·468	1·740	0·28	—	—	0·97	3·40
10.	10·171	11·705	6·572	15·690	5·888	1·323	2·238	—	12·602	14·51	2·11	10·89
11.	9·846	14·965	12·811	7·431	8·474	0·969	2·653	—	14·268	6·038	2·12	10·62
12.	39·361	13·127	5·533	1·716	2·952	0·709	2·20	—	15·989	—	3·68	1·55
13.	63·309	13·180	10·158	1·661	1·470	1·300	3·566	0·624	—	—	0·856	2·584
14.	59·989	13·424	16·286	1·102	0·468	1·722	4·42	0·760	—	—	—	2·71
15.	58·872	8·602	19·419	1·866	1·591	1·038	3·545	0·720	—	—	0·98	2·82
16.	55·885	11·877	15·858	6·982	0·923	1·068	0·891	—	—	—	2·24	3·30
17.	58·804	9·866	15·085	3·061	—	1·753	2·950	2·062	—	—	4·11	3·393
18.	60·128	14·658	15·515	2·116	—	1·04	2·60	1·03	—	—	0·65	2·99
19.	62·128	11·368	16·332	0·896	—	1·588	3·572	—	—	—	0·66	1·96
20.	66·475	10·333	13·722	1·348	—	1·787	3·005	—	—	—	1·31	3·94
21.	61·766	14·861	15·676	0·672	0·532	1·328	2·332	—	—	—	0·38	1·62

[1]) Glühverlust.

Aufserdem an FeO in 10. = 17·855; in 11. = 21·297; in 12. = 18·491.

An in Salzsäure löslicher Kieselsäure enthielten die Schiefer die Werthe A. (in Proc.), an unlöslichen Rückständen ergaben sich die Zahlen B. (ebenfalls in Proc.). — Die Abwesenheit von MgO in allen Proben wird ausdrücklich constatirt.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
A.	9·208	11·15	2·28	11·27	2·4	3·7	5·35	4·71	5·02	3·08	2·72
B.	45·124	41·38	24·85	46·32	80·2	88·45	78·74	77·84	77·36	9·52	15·74

	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.
A.	8·7	10·26	7·35	5·68	6·42	7·1	6·26	7·51	5·13	6·58
B.	46·7	68·04	67·41	77·65	42·65	41·9	69·39	70·96	79·47	70·00.

Zu dieser chemischen Untersuchung giebt F. B. Bischoff (1) eine Nachschrift, die nähere Charakteristik der analysirten Stücke und Bemerkungen über die Genesis enthaltend.

A. Zellner (2) und E. Boeck (3) analysirten „grüne Schiefer" von Reichenau, Niederösterreich, von Epidot- und Kalkspathschnüren durchzogen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	CO_2	Summe
1.	53·69	19·96	10·60	3·52	3·88	5·18	2·20	0·22	2·11	0·70	102·01
2.	45·59	12·22	12·30	3·73	2·82	13·02	3·46	Spur	1·48	6·05	100·67.

Ph. Platz (4) publicirt von Brigel ausgeführte Analysen von Gesteinen des Rothliegenden zwischen Sulzbach und Ottenau, Schwarzwald.

1. Weiche glimmerhaltige *Schiefer*, braunroth gefärbt, als Beschüttungsmaterial für Weinberge benutzt. — 2. und 3. Kugelförmige Concretionen aus grünen und braunen *Schieferthonen*; 2. Kern, 3. äußerer Theil derselben.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	X[1])	Summe
1.	51·09	20·94	11·86	0·19	2·07	1·44	7·41	1·05	4·39	100·44
					$CaCO_3$	$MgCO_3$				
2.	31·11	14·26	4·76	0·39	39·24	8·12	1·83	0·36	—	100·07
3.	12·50	7·70	4·20	0·17	51·10	22·61	0·35	1·41	—	100·04.

1) Glühverlust.

Vogelgesang (5) bespricht die Analyse eines rothen *schieferigen Thons* aus dem Rothliegenden vom Schweighof bei St. Märgen, badischer Schwarzwald.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	H_2O	Summe
58·31	25·45	5·44	0·52	1·53	2·31	6·29	99·85.

Ph. Platz (6) veröffentlicht folgende von Brigel ausgeführte Analysen:

1. *Buntsandstein* aus den obersten Lagen. Reichenbach bei Ettlingen, Schwarzwald. — 2. *Röth*, ebendaher. A. in Salzsäure löslich; B. unlöslicher Theil.

(1) Arch. Pharm. [3] 4, 130. — (2) Min. Mitth. 1873, 34. — (3) Min. Mitth. 1873, 130. — (4) Beiträge zur Statistik der innern Verwaltung Badens, Carlsruhe, 38, 16. — (5) In der in diesem Jahresber. S. 1208 citirten Arbeit, 56. — (6) Beiträge zur Statistik der innern Verwaltung Badens, Carlsruhe, 38, 28.

		SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	Summe	
1.	A.	0·08	4·24	3·27	0·26	0·19	0·61 [1])	0·38	0·06	9·09	98·97
	B.	69·28	1·81	10·26	0·25	0·12	5·81	2·31	0·04	89·88	
2.	A.	0·05	6·08	4·29	0·25	0·13	0·84	0·39	0·08	12·11	99·44.
	B.	62·08	1·84	15·44	0·07	0·09	5·10	2·70	0·06	87·38	

[1]) Im Original steht fälschlich : 0·16.

Der Röth wird wie anderwärts (1) als Erschüttungsmaterial für Weinberge benutzt.

A. Stelzner (2) beschreibt die *körnigen Kalke* der argentinischen Republik und ihre mannigfaltigen accessorischen Bestandtheile (15 Mineralspecies). Angefügt sind Betrachtungen über ihre Genese und Gesteinsbildung im Allgemeinen, zumeist im Sinne der Opposition gegen C. Naumann (3).

F. Stolba (4) analysirte eine Suite silurischer *Kalke* und *Dolomite* von Karlstein, Böhmen. Der Gehalt an Magnesia wird um so bedeutender, je näher die Probe (1.) einem Diabase angelagert war, desto geringer, je weiter sie (3.) ablag.

A. in Salzsäure löslich, B. unlöslich.

	A.				B.				
	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$FeCO_3$	Fe_2O_3 Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3 Fe_2O_3	CaO	MgO	Summe
1.	34·25	54·25	1·16	1·50	7·78	0·50	0·43	Spur	99·82
2.	13·69	81·80	—	0·58	8·46	0·42	0·75	Spur	100·20
3.	8·40	89·48	—	0·58		0·81		—	99·22.

Außerdem Spuren von P_2O_5, SO_3, Alkalien und organischen Stoffen.

C. W. Gümbel (5) und C. Doelter (6) untersuchten eine Reihe alpiner *Kalke* und *Dolomite* mikroskopisch. — Ferner macht C. W. Gümbel (7) auf die günstigen Resultate einer mikroskopischen Untersuchung der dichten *Kalke* namentlich nach vorausgegangenem Anätzen aufmerksam. Ebenso erhielt Er häufig ein sehr geeignetes Material durch langsames Glühen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1174. — (2) Min. Mitth. 1873, 239. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1200; f. 1872, 1157. — (4) Separatabdruck aus Sitzungsber. der mathematisch-naturw. Classe d. k. böhm. Ges. d. Wissensch. — (5) Verh. geol. Reichsanst. 1873, 141. — (6) Verh. geol. Reichsanst. 1873, 166. — (7) Jahrb. Min. 1873, 302.

der Kalke und allmälige Rückführung des Aetzkalkes in das Carbonat durch Einwirkung einer Kohlensäureatmosphäre.

Nach einer von Brigel ausgeführten, von Ph. Platz (1) publicirten Analyse enthält der blaugraue *Wellendolomit* von Ittersbach, Baden, der als hydraulischer Kalk verwandt wird :

Al_2O_3	FeO	$CaCO_3$	$MgCO_3$	K_2O	Na_2O	X[1])	Summe
6·71	2·17	54·48	31·16	0·26	1·83	2·85	99·46.

1) Unlöslicher Rückstand, aus SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 bestehend.

Vogelgesang (2) publicirt die von A. Mayer ausgeführten Analysen zweier mergeliger *Wellendolomite* aus dem badischen Schwarzwalde. Andere Varietäten desselben Gesteins, welches allgemeine Verwendung zum „Mergeln" der Felder findet, reagirten stark auf Chlor.

1. Königsfeld; 2. Mönchweiler; A. Gesammtanalyse; B. in Salzsäure löslicher Antheil.

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	CO_2	X[1])	Summe
1. A.	10·39	6·80	2·68	20·93	17·51	0·86	0·96	0·06	36·80	n. best.	96·99
B.	0·26	4·59	Spur	20·68	17·35	0·50	0·12	—	36·80	—	80·30
2. A.	44·18	21·77		16·56	4·64	0·65	1·96	0·12	11·20	n. best.	98·08
B.	0·18	1·14	0·14	16·20	1·00	0·23	0·53	—	11·20	—	30·62.

1) H_2O und organische Substanz.

Ferner analysirte Derselbe (3) einen zur Bereitung von hydraulischem Mörtel verwendeten *Trigonodusdolomit* von Hüfingen, badischer Schwarzwald. An andern Orten (z. B. in Franken) ist bekanntlich dieses Gestein als sehr reiner Kalk entwickelt.

$CaCO_3$	$MgCO_3$	Fe_2O_3, Al_2O_3	H_2O	X[1])	Summe
46·35	28·35	1·70	2·45	19·60	98·45.

1) Thon.

Einer ausführlichen geologischen Beschreibung R. Daintree's (4) der Colonie Queensland (5) entnehmen wir folgende Analysen zweier *Kreidekalke* :

(1) Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung Badens, Carlsruhe, 33, 26. — (2) In der in diesem Jahresber. S. 1208 citirten Arbeit, 76 u. 77; Analyse 2. enthält für uns uncorrigirbare Fehler. — (3) Am angeführten Orte, 90. — (4) Lond. geog. Soc. Q. J. 28, 271. — (5) Vgl. diesen Jahresber. S. 1140, 1194 u. 1215.

1. Aviculaschicht von Hughenden Station. — 2. Zwischen dem Flinders- und Thompson-Fluſs, Tutenmergel.

	X [1])	Al_2O_3 Fe_2O_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Y [2])	Summe
1.	17·280	9·368	67·888	2·520	2·994	100
2.	14·920	4·860	75·458	—	4.762	100.

[1]) Thoniger Rückstand. — [2]) Wasser und Verlust.

Emanationen.

Diego Franco (1) publicirt eine groſse Anzahl Gasanalysen zur Vervollständigung Seiner früheren Angaben (2) über das Auftreten der *Kohlensäure in allen Stadien der vulkanischen Thätigkeit*, speciell am *Vesuv*, wo Er dieselbe sowohl im centralen Kegel als auch in den flieſsenden Laven nachweist. Der Vollständigkeit wegen wiederholen wir im Folgenden die Reproduction der wenigen schon früher publicirten Analysen, um so mehr als das ältere Referat im Jahresbericht einige Druckfehler aufweist.

Datum	CO_2	SO_2	HCl	O	N	Bemerkungen
23. August 1867	5·38	n. best.	?	18·46	76·16	Der Vesuv ist ruhig.
21. Februar 1868	5·50	8·21	?	17·88	73·41	Eruptionskegel kurz nach der Eruption.
„ „ „	18·30		?	15·49	66·21	Fumarole nahe dem Eruptionskegel.
30. April 1868	8·82		?	17·64	73·54	Aus einer tiefen Fumarole kurz nach der Eruption.
5. December 1869	4·58	n. best.	n. best.	19·08	76·34	Der Vesuv ist ruhig.
31. Januar 1870	1·60	n. best.	n. best.	19·35	79·05	„ „ „ „
2. April 1870	1·42	2·61	2·14	17·61	76·22	„ „ „ „
6. Mai 1870	3·00	2·25	3·00	18·04	73·71	„ „ „ „
22. August 1870	3·97	1·32	1·98	21·85	70·88	„ „ „ „
1. October 1870	3·48		n. best.	24·41	72·11	„ „ „ „
27. Januar 1871	4·07	n. best.	n. best.	18·60	77·33	Während der Eruption, aus der Nähe des thätigen Kegels.
13. April 1871	16·86		n. best.	16·27	66·87	Während der Eruption.

(1) Ann. chim. phys. [4] 20, 87. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1032 u. 1033.

Die Untersuchungen der Eruptionsgase der excentrischen am Fuſse des Vesuvs gelegenen Eruptionsstellen ergaben das negative Resultat, daſs sich in ihnen *keine* Kohlensäure nachweisen lieſs. — Endlich untersuchte Franco noch eine Reihe der der flieſsenden oder eben erhärteten Lava entsteigenden Gase und wies auch in ihnen regelmäſsig Kohlensäure nach.

Datum	CO_2	SO_2	H_2S	HCl	O	N	Bemerkungen
4. December 1868	11·40	n. best.	—	—	16·10	72·50	Fumarolen auf Lava im Fosso della Vetrana, am 15. November geflossen.
4. „ „	10·60	„	—	—	18·00	71·34	
4. „ „	9·45	„	—	—	17·63	72·92	
5. „ „	4·05	„	0·00	Spur	18·24	77·71	Dieselbe Lava im Fosso Cutrell.
5. „ „	8·87	„	0·90	„	18·24	78·89	Dieselbe Lava in der Ebene delle Novelle.
5. „ „	3·42	„	0·00	„	18·49	78·07	Dieselbe Lava bei S. Georgio a Cremano.
8. Februar 1869	2·77	„	—	„	19·44	77·79	Dieselbe Lava, ebenfalls im Fosso della Vetrana.
6. „ „	1·47	?	0·00	?	18·38	80·15	Dieselbe Lava am Beginn und am Ende der Ebene delle Novelle, sowie am Ende des Stromes an der Kapelle Farina.
6. „ „	2·73	?	—	?	18·49	78·78	
6. „ „	3·33	?	—	?	18·00	78·67	
21. April 1871	1·26	?	—	n. best.	6·32	92·42	Flieſsende Lava an der Crocella.
21. „ „	1·28	?	—	„	8·97	89·75	
26. „ „	0·62	?	—	„	9·31	90·07	Dieselbe Lava an demselben Orte.
5. Mai 1871	0·69	?	—	„	12·50	86·81	
7. Mai 1868	5·51		—	?	18·62	75·87	Aus einer tiefen Fumarole, nahe der Basis des Kegels während der Eruption des Letzteren.
5. Juni 1868	2·01	—	—	?	20·18	77·86	Der Vesuv befindet sich im sogenannten Stromboli-Stadium [1].

[1]) Mit diesem Namen bezeichnet Deville die Thätigkeit eines intermittirenden Ausstoſsens gasförmigen und festen Materials.

Datum	CO_2	SO_2	HCl	O	N	Bemerkungen
11. Juli 1868	2·11	—	?	20·42	77·47	Derselbe Zustand.
17. October 1868	7·53		n. best.	18·35	74·12	Der Vesuv ist fast ganz ruhig.
24. „ „	2·14	—	?	19·29	78·57	Stromboli - Stadium. Nahe dem Eruptionskegel.
2. December 1868	5·79	—	?	19·56	74·65	Der Vesuv ist ruhig.
4. Februar 1869	3·33	n. best.	n. best.	19·33	77·34	Aus der Dampfsäule des Hauptkegels.
„ „	6·00	„	?	18·00	76·00	Aus einer sehr heifsen Fumarole.
19. Februar 1869	13·28	„	n. best.	16·08	70·64	Der Vesuv ist ruhig.
9. April 1869	4·66	„	?	18·66	76·68	„ „ „ „
26. „ „	3·33	—	n. best	12·56	84·11	„ „ „ „
1. Juni 1869	2·06	n. best.	„	19·42	78·50	„ „ „ „
22. Juli 1869	6·66		„	17·77	75·57	„ „ „ „

Wasseruntersuchungen.

F. Wibel (1) publicirt gelegentlich einer Arbeit über die Meermühlen von *Argostoli, Kephalonia*, Wasseranalysen, um den brakischen Charakter der betreffenden Wässer zu beweisen, wodurch die frühere Erklärung der Erscheinung, die auf versinkendes Meerwasser zurückgeführt wurde, hinfällig wird.

I. Meerwässer: 1. Cap Hagios Georgios, Halbinsel Lexuri; 2. nahe der Meermühle von Argostoli. II. Brunnen- und Quellwässer von der Halbinsel Argostoli: 3 bis 7. III. Brakwässer: 8. Quellen vom Waschhaus; 9. Meermühle bei Samos; 10. Meermühle von Argostoli. — g im l.

		NaCl	$CaCO_3$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$MgCl_2$	X [1])	Summe	Spec. Gew.
I.	1.	31·68	—	1·96	2·09	3·48	—	39·17	1·02978
	2.	32·22	—	1·77	2·33	3·75	—	40·07	1·02996
II.	3.	0·02	0·09	0·05	0·01	—	0·01	0·18	1·00071
	4.	0·21 [2])	0·09	0·04	Spur	Spur	Spur	0·34	1·0016 (?)
	5.	0·37 [2])	0·38	0·05	Spur	Spur	0·02	0·82	1·0012 (?)
	6.	0·50	0·21	0·06	—	0·09	0·01	0.87	1·0011 (?)
	7.	0·75	0·48	0·17	—	0·17	0·02	1·59	1·0020
III.	8.	3·69	—	0·47	0·04	0·67	—	4·87	1·0046
	9.	5·20	Spur	0·44	0·27	0·76	Spur	6.67	1.0056
	10.	11·68	—	0·67	0·65	1·70	—	14·70	1·0120

[1]) Unlöslich; [2]) aus der Differenz bestimmt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 184.

C. W. Gümbel (1) untersuchte den Tiefseeschlamm, gesammelt an drei Stellen des *Königsees*, vom sog. Mitterling aus 188·2 m Tiefe, aus der Nähe des sog. Echo's (185·5 m) und von einer Stelle zwischen dem Kessel und Bartholomae (181·1 m). Die im trockenen Zustand lichtgrauen Proben stellen einen fast plastischen, stark kalkhaltigen Schlamm, reich an organischen Resten dar. Die letzteren sind in einen torfartigen Zustand übergeführte Holzsplitterchen, Moose, Charen und Wasserpflanzen, seltener Diatomeen, niemals Coccolithen. Unter den unorganischen Theilen erkennt man neben Kalk, Dolomit und Thon Quarzsand und mitunter Hornblende, Chlorit, Glimmer, letzteres aus den Centralalpen stammend und durch die häufig herrschenden Südwinde als Staub zugeweht.

H. Bassett (2) fand in 100 Theilen des Wassers des *Grofsen Salzsees*, Utah :

Cl	SO_4	Na	K	Ca	Mg	Summe	X [1])	Spec. Gew.
7·86	0·88	3·33	0·99	0·06	0·30	13·42	13·67	1.102 bei 17°.

[1]) Direct bestimmter Rückstand.

Wallace (3) analysirte die Sedimente *ostindischer Seen*. Die nähere Lage derselben ist dem Analytiker selbst unbekannt.

1. Dulla Khar; licht braune, mitunter auch grünliche Krystalle. — 2. Nummuck Dulla; rosenrothe Krystallaggregate. — 3. Paproe; unkrystallinisch. — Bhooskee; lichtgrau, von erdigem Aussehen.

A. in Wasser löslich, B. unlöslich.

(1) Jahrb. Min. 1878, 302. — (2) Chem. News [illegible], 236. — (3) Chem. News [illegible], 205; Dingl. pol. J. [illegible], 477.

		1.	2.	3.	4.
A.	Natriumcarbonat, wasserfrei	65·26	7·24	35·61	24·64
	Kohlensäure im Ueberschufs	7·35	0·54	3·75	2·25
	Kaliumcarbonat	0·27	—	0·13	—
	Chlornatrium	0·60	86·66	39·21	20·17
	Chlormagnesium	0·67	Spur	Spur	Spur
	Thonerde und Calciumphosphat	0·50	0·60	0·50	0·30
B.	Calciumcarbonat	1·80	1·13	3·95	2·20
	Magnesiumcarbonat				0·71
	Eisenoxyd				7·45
	Thonerde				5·35
	Kieselsäure				14·45
	Organische Substanz, meist unlöslich	0·35	0·28	0·80	2·35
	Krystallwasser	23·20	3·60	16·05	20·13
	Summe	100	100	100	100

Aufserdem in allen Spuren von Calciumsulfat.

Wird der Gehalt an Natriumcarbonat behufs Deckung der überschüssigen Kohlensäure theilweise als Sesquicarbonat berechnet, so resultiren folgende Zahlen (1).

	1.	2.	3.	4.
Na_2O, CO_2	29·85	5·64	17·54	13·80
$2 Na_2O, 3 CO_2$	42·76	2·14	21·82	13·09

F. Stolba (2) analysirte zwei Proben *Moldau*wasser, die eine oberhalb der Stadt Prag an der Smichover Ueberfahrt (A.), die andere mitten in der Stadt zwischen der Civil- und Militärschwimmschule (B.) dem Flusse entnommen. Die Analyse ergab neben Spuren von Thonerde und Phosphorsäure in 1 Million Theile :

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	CO_2 [1])	SO_3	SiO_2	N_2O_5	Cl	X [2])
A.	3·02	2·79	11·34	4·90	2·40	11·15	5·22	9·40	0·54	3·47	9·36
B.	6·09	4·06	11·90	4·54	2·40	12·72	5·22	9·00	0·54	3·47	9·63

1) Gebunden. — 2) Organische Stoffe.

Aus diesen Daten berechnet Stolba folgende Zusammensetzung :

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1194. — (2) Separatabdruck aus Sitzungsber. d. mathem.-naturwissensch. Klasse der böhmischen Ges. d. Wissensch.

	K_2SO_4	Na_2SO_4	KCl	NaCl	K_2CO_3	Na_2CO_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	SiO_2
A.	11·37	—	0·59	5·26	2·20	—	11·50	10·29	9·40
B.	11·26	0·09	—	5·71	—	1·69	15·97	9·53	9·00

	Fe_2O_3	CaN_2O_6	CaO [1])	X [2])	Summe	Y [3])
A.	2·40	0·82	4·61	9·36	67·80	65·60
B.	2·40	0·82	2·68	9·63	68·78	68·40

1) An organische Stoffe und an SiO_2 gebunden. — 2) Organische Stoffe. — 3) Direct gefundener Rückstand bei 145° getrocknet.

Nach diesen Analysen gehört das Moldauwasser zu den auffallend weichen Wässern und erleidet auch durch die städtischen Zufuhren nur wenig Veränderungen, wobei übrigens betont werden mufs, dafs beide Proben der Mitte des Flusses entnommen sind. Dafs trotz der geringen Menge der gelösten Stoffe sich durch Summation sehr hohe Zahlen ergeben, beweist die Berechnung, dafs mit Zugrundelegung einer gemessenen Wassermenge von 53·72 cbm pro Secunde die Moldau binnen 24 Stunden folgende Massen in kg hinwegführt :

K_2SO_4	NaCl	SiO_2	Fe_2O_3
52262·1	26562·5	41772·6	11061·5

E. Nicholson (1) untersuchte das Wasser des *Mahánadi*, der nach einem Laufe von ungefähr 800 km durch waldiges, wenig bebautes Land („Trapp", Basalt und Gneifs) in der Bucht von Bengalen mündet. Die Probe wurde etwa 96 km oberhalb der Mündung am Ende der Regenzeit entnommen. Das Wasser enthielt an grobem und feinem Schlamm, der sich bald absetzte, 2·444 g in 10 l, geglüht 2·333 g (A.). Ein noch feinerer Schlamm im Gesammtbetrage von 0·343 g (B.) schlug sich selbst nach vier Wochen nicht nieder. Die gelösten Substanzen endlich betrugen 0·857 g (C.). Die nähere Zusammensetzung ergab sich, wie folgt :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 P_2O_5	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Summe
A.	1·831	0·237	0·143	0·047	0·052	2·310
B.	0·271	0·026	0·018	0·025	Spur	0·340

(1) Chem. Soc. J. [2] 11, 229.

	K	Na	Mg	Ca	Fe	Cl	H_2SO_4
C.	0·0137	0·0498	0·0885	0·1314	0·0015	0·0170	0·0090
		HNO_3	H_3PO_4	SiO_2	O [1])	CO_2	
		0·0620	0·0060	0·2785	0·0247	0·2253	

1) O der Silicate. — Summe 0·8569.

Nach den bisherigen Erfahrungen würde demnach der betreffende Flufs weniger gelöste Stoffe enthalten, als die übrigen indischen Flüsse : beim Ganges rechnet man 1·0 bis 1·1 g pro 10 l. An suspendirten Stoffen führt er das gewöhnliche Mafs, als welches die Wasserbautechniker Indiens 1 Kubikzoll für jeden Kubikfufs Wasser (ungefähr 0·52 cbdm pro cbm) betrachten.

H. Wurtz (1) publicirt zahlreiche und vollständige Analysen des Wassers des *Passaic*flusses, New-Jersey. Wegen Raummangels müssen wir auf eine Reproduction verzichten.

F. Fischer (2) bespricht als Beispiel eines durch Abfälle der Gasanstalt im höchsten Grade inficirten Wassers die Analyse eines Brunnenwassers der Stadt *Hannover*. Dasselbe enthält an g im l :

Cl	SO_3	N_2O_5	NH_3	CaO	MgO	X [1])
0·4402	0·9916	0·0023	0·0816	0·9061	0·1362	4·1984

1) Organische Stoffe.

Beigefügt sind allgemeinere Betrachtungen über die beste Methode der Berechnung der Wasseranalysen, für welche als am zweckmäfsigsten die Angabe der Milligrammäquivalente im Liter bezeichnet wird.

E. v. Meyer (3) publicirt neue Analysen der Quellengase des *Inselbades* bei *Paderborn*, welche nicht unwesentlich von Seinen früheren Angaben (4) abweichen. Die Differenzen scheinen auf Undichtigkeit des Anstaltsgasometers, sowie auf der Verschiedenheit der Aufsammelungsmethoden zu beruhen. Wir übergehen wiederum die Analysen, welche sich auf die Luft des Inhalationszimmers beziehen.

(1) Am. Chemist (1878) 4, 99 u. 133. — (2) J. pr. Chem. [2] 8, 128. — (3) J. pr. Chem. [2] 7, 131. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1181.

1. und 2. Badequelle; 3. bis 5. Hauptquelle.

	1.	2.	3.	4.	5.
CO_2	1·61	1·48	n. best.	3·53	—
O	7·33	7·38	7·21	n. best.	7·36
N	91·06	91·14	89·26	„	89·11.

R. Fresenius (1) analysirte den Stahlbrunnen zu *Homburg vor der Höhe.* Die Quelle liefert 1·5 l Wasser in der Minute von 11° Temperatur (Lufttemperatur 18·75°) und 1·007080 spec. Gew. bei 20°. An Gasen entwickeln sich 0·2 l in der Minute.

A. giebt die Carbonate als einfach, B. als doppeltkohlensaure Salze berechnet in 1000 Theilen :

	A.	B.
Chlornatrium	5·868199	5·868199
Chlorkalium	0·248820	0·248820
Chlorlithium	0·012067	0·012067
Chlorammonium	0·018187	0·018187
Chlorcalcium	0·497721	0·497721
Chlormagnesium	0·315457	0·315457
Jodmagnesium	0·000015	0·000015
Brommagnesium	0·000676	0·000676
Salpeters. Kali	0·001874	0·001874
Schwefels. Kalk	0·003725	0·003725
„ Strontian	0·010616	0·010616
„ Baryt	0·000420	0·000420
(Doppelt)-kohlens. Kalk	0·722479	1·040370
„ „ Magnesia	0·061417	0·093586
„ „ Eisenoxydul	0·071385	0·098463
„ „ Manganoxydul	0·004054	0·005605
„ „ Kobalt- und Nickeloxydul	0·000024	0·000932
Basisch-phosphors. Kalk	0·001017	0·001017
Kieselsäure	0·017190	0·017190
Summe der festen Bestandtheile	7·844848	8·223542
Halbgebundene Kohlensäure	0·378699	—
Freie Kohlensäure	2·042990	2·042990
Schwefelwasserstoff	0·000671	0·000671
Summe aller Bestandtheile	10·267208	10·267203.

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Normaldruck und Quellentemperatur in 1000 cbcm Wasser :

(1) J. pr. Chem. [2] 7, 20.

Die freie Kohlensäure	1082·98 cbcm
Die freie und halbgebundene Kohlensäure .	1288·67 cbcm
Das Schwefelwasserstoffgas	0·4588 cbcm

In unwägbaren Mengen : Cs, Ru, Al_2O_3, CuO, Sb_2O_3, As_2O_3, B_2O_3, F, organische Substanzen, Stickgas und leichter Kohlenwasserstoff.

Die der Quelle entsteigenden Gase bestehen aus 87·57 Volumproc. Kohlensäure, 12·07 Stickgas, 0·36 leichtem Kohlenwasserstoff und Schwefelwasserstoff in Spuren.

E. Reichardt (1) publicirt die Analysen folgender Quellen: 1. Neue Stahlquelle; 2. Agnesquelle, beide zu *Lobenstein* bei Ebersdorf; 3. eine neu erbohrte Quelle zu *Liebenstein*, Thüringer Wald, die mit der alten Quelle (2) in Bezug auf qualitative und quantitative Zusammensetzung sehr nahe übereinstimmt; 4. *Steben* bei Hof. In 1000 Theilen sind enthalten :

	1.	2.	3.	4.
Chlornatrium	0·01897	0·00311	0·2829	0·00078
Chlorkalium	—	—	0·0075	—
Chlorlithium	—	—	0·0023	—
Chlormagnesium . . .	—	—	0·0081	—
Schwefels. Natron . . .	0·01618	0·00619	—	0·00163
" Kali . . .	—	0·00521	—	0·00558
" Kalk . . .	0·00089	0·00422	0·0228	—
" Magnesia . .	—	—	0·1825	—
Natron } an organische Säuren	0·00297	—	—	—
Kali } gebunden	0·01258	—	—	—
Doppelt-kohlens. Kalk . .	0·08061	0·01244	0·7588	0·47729
" " Magnesia .	0·02807	0·01807	0·2380	0·14550
" " Eisenoxydul .	0·05698	0·04148	0·0812	0·06698
" " Manganoxydul	0·01377	0·00780	0·0095	0·02001
" " Lithion .	—	—	—	0·00028
" " Natron . .	—	—	—	0·07158
Thonerde	0·00397	0·00122	—	0·00386
Organische Substanzen . .	0·15800	?	—	—
Kieselsäure, löslich . .	0·01259	0·00061	0·0285	0·06441
Phosphorsäure	—	—	0·0005	0·00062
Arsensäure	—	—	0·0004	—
Summe der festen Bestandtheile .	0·40508	0·09535	1·6125	0·85842

(1) Arch. Pharm. [3] **2**, 124. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 824.

Freie Kohlensäure	?	?	1·9140	2·27014
Freie Kohlensäure in cbcm, auf 760 mm und Quellentemperatur reducirt	33·69	28·50	1003·9	1203·537
Temperatur	11·25°	11·87°	9·9° bis 10°	13·6°
Spec. Gew. bei 20°	1·00033	1·0002	1·0018	1·003

E. Spiefs (1) untersuchte Quell- und Brunnenwässer der Stadt *Bayreuth* und ihrer Umgebung auf einige Hauptbestandtheile, wobei für die jetzt Verwendung findenden Wässer ein zu hoher Chlorgehalt nachgewiesen wird.

R. Fresenius (2) analysirte die Carlsquelle (ehemals Gesundbrunnen) zu Bad *Helmstedt*. Die Quelle liefert in der Minute 10·81 l Wasser von 1·0000381 spec. Gew. (bei 20°) und 11° Temperatur bei 15° Lufttemperatur. Das Wasser enthält in 1000 Theilen neben Spuren von Sr, N und H_2S die folgenden wägbaren Bestandtheile, von denen die kohlensauren Salze unter A. als einfache Carbonate, unter B. als wasserfreie Bicarbonate berechnet sind.

	A.	B.
Chlornatrium	0·026189	0·026189
Salpeters. Natron	0·003126	0·003126
„ Ammon	0·000593	0·000593
„ Kali	0·011244	0·011244
Schwefels. Kali	0·004740	0·004740
„ Kalk	0·017350	0·017350
Basisch-phosphors. Kalk	0·000679	0·000679
Phosphors. Thonerde	0·000021	0·000021
Schwefels. Baryt	0·000143	0·000143
(Doppelt)-kohlens. Kalk	0·006650	0·009576
„ „ Magnesia	0·007440	0·011337
„ „ Eisenoxydul	0·018553	0·025590
„ „ Manganoxydul	0·000251	0·000347
Kieselsäure	0·009183	0·009183
Harzige organische Substanz	0·000389	0·000389
Humusartige organische Substanz	0·003451	0·003451
Summe der festen Bestandtheile	0·110002	0·123958
Halbgebundene Kohlensäure	0·013956	—
Freie Kohlensäure	0·083968	0·083968
Summe aller Bestandtheile	0·207926	0·207926

(1) Arch. Pharm. [3] 8, 385. — (2) J. pr. Chem, [2] 7, 191.

Auf Volumina berechnet und auf Normalbarometerstand und Quellentemperatur reducirt enthalten 1000 cbcm Wasser im Ganzen 51·655, an freier Kohlensäure 44·328 cbcm.

A. Hosäus (1) unterwarf dieselbe Quelle einer wiederholten chemischen Analyse, nachdem durch bessere Fassung eindringende und die Quelle stark verunreinigende Tagewässer fern gehalten wurden. Die Resultate dieser erneuten Untersuchung, die sehr bedeutend von denjenigen der Zerlegung *vor* der besseren Fassung abweichen, sind unter A.′ und B.′ (wobei diese Buchstaben den beiden A. und B. der vorausgehenden Analysen entsprechend gebraucht sind) reproducirt.

	A.′	B.′
Chlornatrium	0·01282	0·01282
Schwefels. Natron	0·01518	0·01518
„ Kali	0·00174	0·00174
(Doppelt)-kohlens. Kali	0·00844	0·01112
„ „ Magnesia	0·00146	0·00222
„ „ Kalk	0·01136	0·01636
„ „ Eisenoxydul	0·02479	0·03419
„ „ Manganoxydul	0·00026	0·00035
„ „ Baryt	0·00011	0·00012
Basisch-phosphors. Kalk	0·00666	0·00666
Kieselsäure	0·00725	0·00725
Harz	0·00035	0·00035
Summe der festen Bestandtheile	0·08992	0·10786
Halbgebundene Kohlensäure	0·01794	—
Freie Kohlensäure	0·08270	0·08270
Summe aller Bestandtheile	0·19056	0·19056.

A. Knop (2) untersuchte das dem Buntsandstein entsteigende Quellwasser von *Reichartshausen*, Odenwald, auf welchem sich beim ruhigen Stehen unbedeutende Mengen Petroleum (3) absetzten. Beim Filtriren hinterblieb Thon, mit organischer Substanz gemengt. Das Filtrat von 10 l ergab 30·84 g Rückstand, nach dem Glühen 27·94 g. Der geglühte Rückstand zerfiel in einen in Wasser löslichen (A.) und in einen unlöslichen Theil (B.).

(1) Arch. Pharm. [3] 8, 507. — (2) Jahrb. Min. 1878, 529. — (3) Vgl. diesen Jahresber. S. 1202.

A. = 22·58 g			B. = 5·41 g				
NaCl	KCl	X [1])	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$MnCO_3$	$FeCO_3$	SiO_2
15·4	2·8	4·3	2·92	1·59	0·25	Spur	0·25

[1]) Nicht näher bestimmte Substanzen. — Temperatur der Quelle 5·6°.

G. Brigel (1) analysirte die beiden Schwefelquellen von *Lostorf* im Solothurn'schen Jura:

	Quelle A. g im l	Quelle B. g im l
Schwefels. Kali	0·6714	n. best.
Unterschwefligs. Kali	0·0734	" "
Schwefelkalium	0·3284	0·1492 [1])
Chlornatrium	3·0200	2·3515
Kohlens. Kalk	0·3425	0·3286
Kohlens. Magnesia	0·2048	n. best.
Kohlens. Eisenoxydul	0·0087	
Thonerde und eine Spur Phosphorsäure	0·0130	
Kieselsäure	0·0226	
Summe	4·6848	—
Halbgebundene Kohlensäure	0·1310 = 66·05 cbcm	auf 0° und 760 mm red.
Halbgebundener Schwefelwasserstoff	0·0911 = 59·8 cbcm	

[1]) Schwefel.

Die der Quelle frei entsteigenden Gase enthielten in 100 Volumen neben Spuren von H_2S und CO_2 91·9 Volumproc. N und 8·1 O.

A. Husemann (2) publicirt die Analysen einer Reihe Mineralquellen aus der Umgegend von *Chur*.

1. und 2. Neue Belvedraquellen (3), 1. von A. Kind analysirt. 3. Obere, 4. Untere Sassalquelle. — In 10000 Theilen (4):

(1) N. Rep. Pharm. **22**, 75. — (2) Jahrb. Pharm. **39**, 200 u. 315. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1383. — (4) Das Original giebt mehrmals — wie ein Vergleich mit der gleichzeitig gegebenen Zusammensetzung nach altem Apothekergewicht zeigt: *fälschlich* — 1000 Theile an.

	1.	2.	3.	4.
Chlornatrium	0·110	0·2923	0·0217	0·0290
Chlorlithium	—	0·0028	—	—
Jodnatrium	—	0·00024	—	—
Schwefels. Natrium . .	0·644	0·3459	0·1298	0·3896
„ Kali	0·226	0·2383	0·0403	0·0919
„ Magnesia . .	—	—	0·1978	—
Kohlens. Natron . . .	0·347	2·1356	—	0·0522
„ Ammoniak . .	—	0·0956	—	—
„ Kalk	7·612	14·4898	9·8114	6·6857
„ Magnesia . .	0·797	1·4670	1·4789	1·5228
„ Eisenoxydul .	0·251	0·2185	0·0649	0·0972
„ Manganoxydul .	Spur	0·0162	0·0471	0·0126
Kieselsäure	0·137	0·2344	0·1342	0·0876
Phosphorsäure	Spur	0·0007	Spur	Spur
Thonerde	Spur	0·0011	Spur	Spur
Summe der fest. Bestandth.	10·124	19·5832 [1])	11·9261	8·9681
Direct bestimmt	11·200	19·0466	12·1511	8·6027
Freie und halbgebundene Kohlensäure	10594 cbcm [2])	15045·3 cbcm [2])	12322 cbcm [3])	8080 [3])
Freie Kohlensäure . . .	8709 „ [2])	10766·0 „ [2])	9715 „ [3])	6151·7 [3])
Spec. Gew.	1·0020 bei 12°	1·003615 bei 9·2°	1·00185 bei 6·9°	1·00161 bei 7·6°
Wassermenge	1·5 l pro 1′	1·5–2 l pro 1′	—	—
Temperatur	6° bei 4° Luft	9·2° bei 19°	6·9° bei 10°	7·6° bei 8·0°

[1]) Die Summation der Posten ergiebt 19·53844. Das der Quelle entsteigende Gas enthält 98·13 Vol. CO_2 und 1·87 Vol. N. — [2]) Bei Quellentemperatur und Normaldruck. — [3]) Bei 0° und Normaldruck.

Derselbe (1) analysirte einen Badeschlamm von *Pignieu* bei Andeer im Schamserthal, Graubünden. 1000 Theile des feuchten Schlammes lieferten bei 110° 151·4 Theile feste Bestandtheile, von denen in 1000 Theilen aufser Spuren von P_2O_5 und Mn gefunden wurden :

NaCl	Na_2O, SO_3	K_2O, SO_3	CaO, SO_3	CaO [1])	MgO [1])	CaO, CO_2	MgO, CO_2
0·158	0·268	0·042	17·683	0·519	0·661	99·133	2·440

FeO, CO_2	$2 Fe_2O_3, As_2O_5$	$Fe_2O_3, 2 SiO_2$	$Fe_2O_3, 3 H_2O$	X [2])	Y [3])
19·981	5·380	227·695	472·599	84·769	1·503

Z [4])	V [5])	W [6])	Summe
4·400	5·600	34·315	977·096

[1]) An Humussäuren gebunden. — [2]) Kies mit wenig Thon. — [3]) Grünes Harz. — [4]) Huminsäuren. — [5]) Humin. — [6]) Pflanzenreste.

(1) N. Jahrb. Pharm. 39, 206.

A. Schafarik (1) publicirt 30 von F. Stolba und Preis ausgeführte Analysen *Prager* Brunnenwässer. Indem wir von einer Reproduction absehen müssen, citiren wir nur den Ausspruch des Referenten, wonach die Prager Wässer „zu den allerschlechtesten gehören, indem selbst in den besten derselben die gefundenen Zahlen kaum unter die obere Gränze herabreichen, jenseits welcher ein Wasser fast nicht mehr als brauchbar zu bezeichnen ist."

Nach P. Guyot (2) enthält die Quelle Saint-Thiébaut, *Nancy*, g im Liter aufser Spuren von MgO, KCl, As_2O_5, F, Quellsäure und Quellsatzsäure :

CO_2	$CaCO_3$	$FeCO_3$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	NaCl	Fe_2O_3	SiO_2 Al_2O_3
0·018	0·310	0·020	0·350	0·015	0·059	0·020	0·010

Summe	Spec. Gew.	Temperatur
0·802	1·004	8°.

De Gouvenain (3) prüfte die Wässer von *Vichy, Bourbon-l'Archambault* und *Néris* (Dép. Allier) und deren Absätze auf ihre seltenen nur in Spuren auftretenden Bestandtheile. Er fand :

1. *Vichy* : in der Mutterlauge 0·195 g Br, 0·583 g F im l; in concentrirter Mutterlauge 1·140 g Br; aufserdem in unwägbaren Spuren J, B, As, Pb, Cu, N_2O_5, Cs, Ru; im Wasser der Quelle Grande-Grille 0·0008 g Br und 0·0076 g F; in den festen Kalkabsätzen derselben Quelle As, Pb, Cu, Co, Zn (ziemlich viel) Al, Mn, kein F, während der Eisenschlamm ein „wahres Eisen-Arsenit" ist; in den Absätzen der Quelle von Vaisse dieselben Stoffe; im Kalkabsatz der Spitalquelle : viel As neben Cu, kein Pb; im Aragonite der Roche des Célestins : Pb, Cu, viel P_2O_5, dagegen kein As, Zn und Co.

2. *Bourbon-l'Archambault* : im Wasser 0·00268 g F und 0·00684 g Br im l, Spuren von Cs und Ru, sowie äufserst geringe von J, während die im Wasser lebenden Conserven sehr stark auf J reagirten; in den kalkigen Absätzen : Fe, Mn, MgO, SrO, im Schlamm : viel Mn und As.

3. *Néris* : im Wasser : 0·00614 g F im l, J in Spuren, deutlich in den Conferven.

(1) Separatabdruck aus Sitzungsber. d. mathem.-naturwissensch. Classe der böhm. Ges. d. Wissensch. — (2) Compt. rend. **77**, 1884. — (3) Compt. rend. **76**, 1063; Monit. scientif. 1873, 494; Ann. min. [7] **3**, 26.

E. Filhol (1) stellte eine Reihe experimenteller Untersuchungen an zur Erklärung der Bildung der Schwefelverbindungen in den Mineralwässern der *Pyrenäen*.

F. Fouqué (2) publicirt eine allgemeine Charakteristik der Quellen der Insel *San Miguel, Azoren*. Hiernach theilen sich dieselben in alkalische Schwefelquellen, in alkalische Quellen ohne Schwefelgehalt, in Eisensäuerlinge und endlich in solche, die einen bedeutenden Gehalt an freier Schwefelsäure (bis 0·5 g im l) besitzen. Alle zeichnen sich durch den Reichthum an Kieselsäure aus, der zur Bildung der bekannten Kieselsinter führt; ebenso enthalten sie alle freie Kohlensäure. Vorherrschend gegenüber dem Gehalt an Eisen-, Calcium- und Magnesium-Bicarbonaten sind die Natriumsalze. Einige Quellen zeigen Spuren von Br, J, F, während B und As zu fehlen scheinen.

R. H. Davis (3) untersuchte die Schwankungen in der Zusammensetzung der Mineralquellen von *Harrogate*, England, durch monatliche Bestimmungen der Hauptbestandtheile.

J. A. Phillips (4) liefert zwei Analysen einer Salzquelle, die in einer Kupfergruppe Huel Seton bei *Camborne, Cornwall*, entspringt. Die Entstehung der Quelle, welche 50 Gallonen (227 l) in der Minute liefert, führt der Analytiker auf eindringendes Wasser des 3 Meilen (5 km) entfernten Meeres und auf Einwirkung desselben auf die Killas (5) und die unterteufenden Granite zurück. Die Analysen ergaben neben Spuren von B, Mn, Cu, Cs, H_3N, N_2O_5 und zwar A. Grains in der Gallone, B. g im l :

(1) Ann. chim. phys. [4] **30**, 529. — (2) Compt. rend. **76**, 1361. — (3) Chem. Soc. J. [2] **11**, 1089. — (4) Chem. News **27**, 62; Lond. R. Soc. Proc. **21**, 132; Phil. Mag. [4] **46**, 26. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1197.

	I.		II.	
	A.	B.	A.	B.
Kohlensäure	5·56	0·0795	5·50	0·0786
Schwefelsäure	1·25	0·0178	1·24	0·0177
Kieselsäure	1·89	0·0270	1·96	0·0280
Chlor	642·10	9·1728	641·63	9·1662
Thonerde	24·19	0·3456	24·22	0·3460
Eisenoxyd	0·22	0·0031	0·23	0·0033
Kalk	243·56	3·4795	244·74	3·4963
Magnesia	5·05	0·0721	4·97	0·0710
Chloride der Alkalimetalle	454·44	6·4920	452·38	6·4626
Kalium	5·82	0·0832	5·84	0·0835
Natrium	160·84	2·2977	160·19	2·2885
Lithium	5·63	0·0805	5·56	0·0794

Aus diesen Daten berechnet Phillips folgende Bestandtheile :

	I.		II.	
	A.	B.	A.	B.
Kohlens. Kalk	6·45	0·0921	7·08	0·1011
„ Eisenoxydul . .	0·31	0·0045	0·33	0·0047
Schwefels. Kalk	2·12	0·0303	2·11	0·0301
Chlorcalcium	473·88	6·7697	475·54	6·7934
Chlormagnesium	11·98	0·1712	11·80	0·1686
Chloraluminium	63·02	0·9003	63·09	0·9013
Chlorkalium	6·43	0·0919	6·30	0·0900
Chlornatrium	409·09	5·8442	407·47	5·8210
Chlorlithium	34·22	0·4888	33·74	0·4820
Kiesels. Kali K_2SiO_3 . . .	4·85	0·0693	5·03	0·0719
Summe	1012·35	14·4623	1012·49	14·4641
Direct best. Rückstand [1]) .	1005·61	14·3658	—	—
Freie Kohlensäure . . .	2·61	0·0373	2·26	0·0323

Temperatur der Quelle 92° F. (33°).

[1]) Die Differenz dieser Zahlen mit denen der vorausgehenden Zeile wird durch die theilweise Zersetzung des Chloraluminiums und des Chlormagnesiums bei der zum Trocknen angewandten Temperatur (180°) erklärt.

C. A. Cameron (1) fand in einem Wasser von *Portobello*, einer Vorstadt von *Dublin*, einen auffallend hohen Gehalt an Schwefelammonium. Das Wasser enthält aufser Spuren von Nitriten, Nitraten, Eisen und Kieselsäure A. Grains in der Gallone, B. g in 10 l :

(1) Chem. News **27**, 6.

	X ¹)	Cl	N	C	NH_3	H_2S ²)
A.	24·236	1·11	0·0035	1·26	0·562	0·406
B.	3·462	0·16	0·0005	0·18	0·080	0·058

¹) Fester Rückstand, meist $CaCO_3$. — Fast ausschliefslich als Schwefelammonium vorhanden.

A. Casselmann (1) publicirt vier Wasseranalysen als Typen der Zusammensetzung von im Ganzen 18 Quellen, die auf eine Fläche von ungefähr 36 qm zusammengedrängt zu *Paljustrowo* bei Petersburg entspringen. Mit No. 1. sollen noch drei, mit No. 2. acht, mit No. 3. drei der übrigen Wässer stimmen, während No. 4. mit dem bedeutenden Gehalt an Eisen allein steht. Die einzige gut gefafste Quelle lieferte ein Wasser von 6·25° bei 17·5° Lufttemperatur und einem spec. Gew. = 1·0015 bei derselben Temperatur. Aufser Spuren von K, Am und Al_2O_3 enthalten die typischen Proben g in 10 l :

	1.	2.	3.	4.
Schwefels. Natron	0·278	0·121	0·120	0·190
Chlornatrium	0·024	—	0·061	0·017
Doppelt-kohlens. Natron	—	—	0·202	—
Schwefels. Kalk	—	0·058	—	—
Chlorcalcium	0·029	0·028	—	0·049
Doppelt-kohlens. Kalk	0·177	0·076	1·403	0·178
„ „ Magnesia	0·148	0·113	0·065	0·203
„ „ Eisenoxydul	0·658	0·347	0·220	1·071
„ „ Manganoxydul	0·028	0·048	0·029	0·027
Kieselsäure	0·718	0·187	0·081	1·693
Summe der festen Bestandtheile	2·050	0·973	2·181	3·428
Trockenrückstand bei 150° R.	1·844	0·712	0·825 (?)	2·75.

E. Reichardt (2) fand in 100 Theilen einer der an Jod sehr reichen Mineralquellen Java's (3) folgende Stoffe. Das Wasser soll von *Genock-Watoc*, Residenzschaft Surabaya, stammen :

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1873, 97. — (2) Arch. Pharm. [3] 3, 130. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1113; f. 1862, 820; f. 1864, 894.

Chlorkalium	0·0303
Chlornatrium	2·3006
Jodnatrium	0·0138
Doppelt-kohlens. Natron	0·1720
Chlormagnesium	0·0334
Schwefels. Kalk	0·0036
Doppelt-kohlens. Kalk	0·0687
Kiesels. Natron	0·0058
Salpeters. Ammoniak	0·0050
Doppelt-kohlens. Ammoniak	0·0306
Summe	2·6638

Spec. Gew. = 1·0198 bei 11°.

Nach C. F. Chandler und F. A. Cairns (1) enthält die Unionquelle zu *Saratoga* (2), New-York, außer Spuren von Sr, B, F und organischer Substanz an Grains in der Vereinigte-Staatengallone (3) die unter A. verzeichneten Werthe, welche wir unter B. zu g in 10 l umgerechnet haben.

	NaCl	KCl	NaBr	NaJ	$Li_2O, 2CO_2$	$Na_2O, 2CO_2$	$MgO, 2CO_2$
A.	458·299	8·738	1·307	0·039	2·605	17·010	109·685
B.	78·586	1·497	0·224	0·007	0·447	2·916	18·808

	$CaO, 2CO_2$	$BaO, 2CO_2$	$FeO, 2CO_2$	K_2O, SO_3	$Na_2O. P_2O_5$	Al_2O_3	SiO_2
A.	96·703	1·703	0·269	1·818	0·026	0·324	2·653
B.	16·582	0·292	0·046	0·312	0·005	0·055	0·455

	Summe
A.	701·174
B.	120·233.

Freie Kohlensäure 384·969 Kubikzoll in der Gallone (16·670 g in 10 l); Temperatur 48° F. (9°).

J. L. Cassels (4) analysirte eine Quelle zu *Castalia*, Margaretha Township, Erie County, Ohio.

A. Grains in der Gallone; B. g in 10 l.

(1) Am. Chemist (1873) 4, 86. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1188. — (3) Die Vereinigte-Staatengallone zu 231 Kubikzoll = 58318 Grains gerechnet. Andere Angaben lauten auf 58327½ Grains. — (4) Am. Chemist (1873) 4, 169.

NaCl	KCl	CaF_2	$Li_2O, 2CO_2$	$Na_2O, 2CO_2$	$MgO, 2CO_2$	$CaO, 2CO_2$
0·965	0·855	0·150	0·910	0·950	8·602	57·965
0·165	0·146	0·025	0·156	0·163	1·475	9·939

$SrO, 2CO_2$	$FeO, 2CO_2$	Na_2O, SO_3	K_2O, SO_3	CaO, SO_3	MgO, SO_3
0·048	1·900	0·651	2·856	7·952	5·986
0·008	0·325	0·112	0·489	1·363	1·026

Al_2O_3	SiO_2	X [1])	Summe
1·942	2·189	0·070	93·001
0·333	0·375	0·012	15·947

1) Organische Substanzen.

J. M. Merrick (1) fand in einem Brunnenwasser zu *Boston* in der Gallone 1290 Grains (221·2 g in 10 l) unorganische und 299 (51·3 g in 10 l) organische Bestandtheile. Er bezeichnet es als das schlechteste Wasser, das Ihm je vorgekommen ist.

S. D. Hayes (2) liefert eine nur die Hauptbestandtheile berücksichtigende Analyse der Quellwässer von *Charlottetown* auf Prince Edward Island, Neu-Schottland.

G. C. Laube's (3) geologischen Beobachtungen während der Reise der „Hansa" entnehmen wir die folgende von W. Gintl ausgeführte Analyse des Wassers von *Unortok*, Süd-Grönland.

$CaSO_4$	$CaCl_2$	$MgCl_2$	KCl	NaCl	SiO_2	Summe	X [1])
0·125251	0·206285	0·011008	0·040283	0·589138	0·052600	1·024565	1·001400

1) Direct bestimmter Rückstand, bei 180° getrocknet.

Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Wassermenge konnte FeO, Al_2O_3, CO_2 und Fe nur qualitativ nachgewiesen werden; Br, J, sonstige Alkalimetalle und P_2O_5 fehlten. Spec. Gew. = 1·000967 bei 18·4°. Nach Laube wird der Boden des Beckens von Granitsand gebildet, dem Blasen eines geruchlosen Gases entsteigen. Temperatur der Quelle bei 4·5° R. (5·6°) Lufttemperatur 27° R. (33·7°). Aus den Abflüssen setzt sich ein weifser, harter Sinter ab.

A. v. Frantzius (4) beschreibt 28 Mineralquellen in *Costarica*, welche meistens Chlornatrium absetzen und eine Tem-

(1) Am. Chemist (1878) 4, 181. — (2) Am. Chemist (1878) 3, 406. — (3) Wien. Acad. Ber. (1 Abth.) 66, 17. — (4) Jahrb. Min. 1878, 496.

peratur bis 69·5° zeigen. Wir entnehmen der Arbeit eine bereits 1858 von F. G. v. Schaffgotsch ausgeführte Analyse des Wassers von *Aguacaliente* bei Cartago.

A. Originalzahlen : Gran in 16 Unzen ; B. g in 10 l.

	KSO_4	$NaSO_4$	NaCl	$NaCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	SiO_2	Summe	X [1])
A.	1·15	4·78	7·55	1·11	3·28	0·86	0·47	19·20	19·74
B.	1·50	6·22	9·83	1·45	4·27	1·12	0·61	25·00	25·70

[1]) Direct bestimmter Rückstand.

Spec. Gew. = 1·0022 ; Temp. = 50°. Der Gehalt an freier Kohlensäure konnte nicht bestimmt werden, da das Wasser vor der Analyse dem Transport unterlag.

Meteoriten.

Daubrée (1) und St. Meunier (2) berichten über die bei Anordnung der Pariser Meteoritensammlung beobachtete Systematik. Es sind die Meteoriten nach dem Grad der Betheiligung des Eisens an ihrer Zusammensetzung in die vier Abtheilungen Holosidères (A.), Syssidères (B.), Sporadosidères (C.) und Asidères (D.) zerfällt, in denen nach mineralogischen Eigenschaften einzelne „Typen" unterschieden werden. Nach Zahl und geographischer Vertheilung sind die Meteoriten in den vier Hauptklassen folgendermaßen vertheilt :

	A.	B.	C.	D.	Summe
Europa	12	4	104	3	123
Asien	1	2	27	—	30
Afrika	5	—	2	1	8
Amerika	51	3	18	—	72
Australien	1	—	4	—	5
Summe	70	9	155	4	238

J. L. Smith (3) bespricht einige Structurverhältnisse der Meteoriten. An die Thatsache anknüpfend, dafs ein sehr

(1) Compt. rend. 76, 316. — (2) Compt. rend. 76, 1280. — (3) Compt. rend. 77, 1194.

langsam, etwa im Hochofen selbst, erkaltetes Eisen den Kohlenstoff meist nur im peripheren Theile reichlich enthält, während die Mitte des Kuchens beinahe reines Eisen ist, erklärt Er die Anhäufung der an Phosphor und Schwefel reicheren Verbindungen in den Meteoreisen anstatt der erwarteten gleichartigen Vertheilung durch die ganze Masse durch eine sehr langsame Erkaltung, welche solche Ausscheidungen in gewissen von den Centren der Erhärtung entfernteren Punkten begünstigt. Die Erscheinung der Aetzfiguren würde sich ebenso durch diese ungleiche Anhäufung verunreinigender Stoffe erklären.

Derselbe (1) behandelt die Geschichte des Chladnits und Enstatits, weist nach, dafs die Priorität dem ersteren Namen zukommt, entscheidet sich aber angesichts der Gewohnheit für Fortführung der Bezeichnung Enstatit auch für die meteorischen Vorkommnisse. — Endlich erklärt Er (2) das Auftreten eines zerfliefslichen Eisenchlorids an der Oberfläche gewisser Meteoreisen durch das Vorkommen von Chlorür im Eisen selbst, wie Er es in denjenigen von Tazewell und von Rockingham, Nord-Carolina, nachgewiesen hat.

St. Meunier (3) bespricht im weiteren Ausbau Seiner Theorie (4) das Verhältnifs der meteorischen Eisenmassen zu den irdischen Eisenoxyden, die sich nach Ihm zu ersteren, ähnlich wie der Serpentin zu dem Chantonnit verhalten, d. h. das Ausgehende ehemaliger Eisenmassen bilden. Die Structurlosigkeit der Oxyde erklärt Er durch den Umstand, dafs ein künstlich oxydirtes, dann wiederum reducirtes Meteoreisen sich ebenfalls structurlos erwies. Das Fehlen des Nickels in den Oxydationsproducten ist nach Ihm eine Folge der Oxydation, bei der sich die Eisennickelverbindung der Meteoreisen trennt. Er macht darauf aufmerksam, dafs der Serpentin neben nickelfreien Eisenverbindungen selbst Nickel enthält, während im Chantonnit die Silicate frei von dem Nickel sind, welches sich im Eisen

(1) Sill. Am. J. [3] 5, 107; Compt. rend. 76, 295. — (2) Compt. rend. 77, 1196. — (3) Compt. rend. 77, 643. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1234.

concentrirt hat, ebenso dafs Daubrée bei Seinen synthetischen Versuchen (1) aus Serpentinen ein nickelhaltiges Eisen gewann.

A. E. Nordenskjöld (2) berichtet über den an mehreren Orten Schwedens, Finnlands und Spitzbergens beobachteten *schwärzlichen Staub*, der dem Schnee beigemengt ist. Er weist einen kohlenstoffreichen organischen Körper, Diatomeen und Eisenflimmerchen nach und erinnert an ähnliche Erscheinungen, welche beim Fall des Meteoriten von Hessle (3) beobachtet wurden. Daubrée macht auf die Analogien aufmerksam, welche die kohligen Meteoriten von Orgueil (4) mit diesem Staube darbieten.

G. vom Rath (5) analysirte die von N. Story-Maskelyne (6) im Meteoriten von *Breitenbach* aufgefundene und *Asmanit* genannte rhombische Modification der Kieselsäure. Unter B. fügen wir Maskelyne's Analyse bei.

	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Summe	Spec. Gew.
A.	96·3	—	1·6	1·1	—	99·0	2·247
B.	97·43	1·12	—	1·51	0·58	100·64	2·245.

Daubrée (7) berichtet über zwei frühere bisher unbeschriebene Meteoritenfälle in Frankreich. Der eine, der sich am 22. Juli 1838 bei *Montlivault* (Loir-et-Cher) ereignete, lieferte einen 510 g schweren Stein von weifser kleinkörniger Grundmasse, aus Olivin und einem Augite bestehend, in die Körnchen von Troilit und Nickeleisen eingebettet sind. Bei dem andern, im Mai 1859 zu *Beuste* (Basses-Pyrénées), fielen in 700 m Entfernung von einander zwei Steine, 420 und 1400 g schwer. Sie zeigen graue Grundmasse, nach allen Richtungen von sich verzweigenden, unregelmäfsigen schwarzen Adern durchschwärmt.

Nach F. Römer (8) befindet sich in der Sammlung von Sevilla ein am 6. December 1866 in der Gemeinde *Elgueras*

(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 1002. — (2) (Compt. rend. 77, 463. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1398. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1864, 898. — (5) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 6, 382. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1257; f. 1869, 1298. — (7) Compt. rend. 76, 314. — (8) Jahrb. Min. 1873, 257.

im Districte Cangas de Onis in der Provinz Oviedo, Spanien, gefallener Meteorit von ungefähr 3 kg Gewicht.

J. L. Smith (1) untersuchte ein 1862 in Victoria-West, Cap-Colonie, Südafrika niedergefallenes Meteoreisen im Gewichte von 3·25 kg. Das Eisen ist oberflächlich oxydirt und sehr reich an Schreibersit. Die Analyse ergab :

Fe	Ni	Co	Cu	P	Summe	Spec. Gew.
88·83	10·14	0·53	Spur	0·28	99·78	7·692

Derselbe (2) beschreibt ein Meteoreisen, das im Jahre 1862 im County Howard, Indiana, Nordamerika, beim Ziehen eines Grabens 0·6 m tief in einen Thon eingesenkt gefunden wurde. Der Thon ist in der Umgebung des Eisens durch eine nur ganz oberflächliche Oxydation desselben leicht gebräunt. Die Masse selbst, die 5 kg wiegt, bildet ein unregelmäſsiges Oval und enthält :

Fe	Ni	Co	P	Cu	Spec. Gew.
87·02	12·29	0·65	0·02	Spur	7·821

Nach B. Silliman (3) ist das schon von C. U. Shepard (4) kurz geschilderte El Dorado-Eisen 1869 oder 1870 bei Shingle Springs gefallen, wiegt 38·5 kg und ist von sehr homogener Beschaffenheit, die nur an zwei Punkten von wenig eingeschlossenem Sulfid unterbrochen wird. Nach dem Aetzen zeigt es eine unbestimmt körnige Structur, doch keine regelmäſsigen Figuren. Das ursprüngliche spec. Gew. = 7·875 erhöht sich in den Spähnen nach dem Schneiden auf 8·024, offenbar eine Folge des mechanischen Druckes. Während die Abwesenheit von Cu, Sn, Mn und Na ausdrücklich constatirt wurde, wies die von F. A. Cairns ausgeführte Analyse nicht weniger denn *zwölf* Elemente nach.

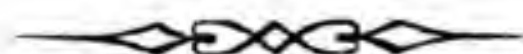
Fe	Ni	Co	Al	Cr	Mg	Ca	C	Si
81·480	17·173	0·604	0·088	0·020	0·010	0·163	0·071	0·032

P	S	K	Summe
0·308	0·012	0·026	99·987

(1) Sill. Am. J. [3] 5, 107; Compt. rend. 76, 294; Monit. scientif. 1873, 222. — (2) Compt. rend. 77, 1193; Arch. Pharm. [3] 5, 361. — (3) Sill. Am. J. [3] 6, 18; Instit. 1873, 287. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1199.

F. Wöhler (1) macht auf die Differenzen aufmerksam, welche zwischen Seiner und Daubrée's Analyse des Meteoreisens von *Ovifak* (2) bestehen. Den Grund findet Er in einer grofsen Verschiedenheit der verschiedenen Proben, wie auch z. B. die Seinige trotz ungeschützten Aufhebens nach Jahresfrist keine der anderwärts an dem betreffenden Eisen wahrgenommenen Veränderungen zeigte.

(1) Ann. Chem. Pharm. **165**, 313. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1240.



Berichtigungen.

Im Jahresber. f. 1869 :

S. 1818 rechte Spalte Zeile 30 u. 32 von oben statt Kohlrauch lies Kohlrausch.

Im Jahresber. f. 1870 :

S. 465 Zeile 10 von oben und S. 1417 linke Spalte Zeile 20 von oben statt Geyerfelt lies Gegerfelt.

Im Jahresber. f. 1871 :

S. 92 Zeile 18 von oben statt $S\Theta_2Am_2$ lies $S\Theta_4Am_2$.

Im Jahresber. f. 1872 :

S. 394 Zeile 12 von oben statt Chlornitrophenols vom Schmelzp. 70° lies Chlorphenols vom Siedep. 176°.

S. 426 Zeile 4 von oben statt $C_6H_4 \left\langle {CH \atop CH} \right\rangle C_6H_4$ lies $C_6H_4 \left\langle {CH \atop {| \atop CH}} \right\rangle C_6H_4$.

S. 428 Zeile 16 von unten statt Ostermeyer lies Ostermayer.

S. 875 in dem Bericht über die Abhandlung von Schützenberger und Gerardin statt unterschwefligs. Natron lies stets hydroschwefligs. Natron.

Im Jahresber. f. 1873 :

S. 181 Zeile 7 von unten statt Barnett lies Barret.

S. 188 Zeile 2 von unten statt [4] **XI**, 1 lies [5] **I**, 1.

S. 435 Z. 17 von oben statt A. Bechler lies M. Bechler.

S. 439 Zeile 5 von unten statt die beim Eintrocknen lies deren Barytsalz beim Eintrocknen.

S. 610 ist der Formel des Calciumsalzes der Heptylsäure + H_2O zuzufügen.

S. 620 Zeile 1 von oben statt Beute lies Bente.

S. 736 Z. 11 von unten statt O. Preibisch lies R. Preibisch.

S. 929 Z. 16 von oben statt Bidaut lies Bidaud.

S. 977 statt Griefsmeyer lies Griefsmayer.

S. 1010 statt v. Kletzinsky lies V. Kletzinsky.

Autorenregister.

Aarland (G.), Elektrolyse des citracons. Kali's 580.
Abel (F. A.), Sprengmittel 1026; Schiefspulverersatz 1027.
Abesser (O.), Bestimmung des Stickstoffs im Chilisalpeter 917; Phosphorsäurebestimmung 919; siehe Märcker (M.).
Adlerskron, siehe Behagel.
Adrieens (A.), Benzol; Monochlorbenzol, Monobrombenzol 358; Phenol 406.
Aeby (C.), Prüfung von Wasser auf Nitrite 905.
Agnellet und Meyer, Beizen der Hasenhaare 1064.
Aguiar (A. de), Nitrophtalsäure 626.
Albers (J. F.), schwefels. Chinin 807.
Alexejeff (P.), Azobenzol 723.
Allen (A. H.), Thee 852; Theeprüfung 973; Butter 1059.
Alston (G.), Butter 1059.
Amagat (E. H.), Verhältnifs der beiden specifischen Wärmen 57.
Amado (D.), Dichloressigsäure 535; Allophansäureäther 749.
Ammann (H.), Bittermandelöl gegen Wasserstoff 477.
Andersen, Kohle als Enthaarungsmittel 1064.
Andrae (B.), Sauerstoffbeleuchtung 1099.
Andreoni (G.) und Biedermann (R.), Nitronaphtol 441; Mononitroacetnaphtylamin 717.
Annaheim (J.), Phenoltrisulfosäure 669.
Ansted (D. T.), Schwefel 1136.
Appenzeller (H.), Methylanilingrün 721.
Arendt (R.), chemisches Laboratorium 983.
Armengaud (J.), Eismaschinen 1010.
Armstrong (H. E.), Isomerie 12; Chlordinitrophenol 409; Bromdinitrophenol 412; Jodnitrophenole 413.
Arnoldi (C.), Opium 961.
Aronheim (B.), Naphtalin 385.
Arzruni (A.), siehe Groth (P.).
Ashart (F.), Ammoniakseife 1062.
Asselin (E.), schwefels. Kalk 253; Löslichkeit von Seifen u. von Gyps in Glycerin 1063.
Asten (H. v.), Metamorphismus 1207.
Asthöwer, Cinder 1091.
Atterberg (A.), Berylliumverbindungen 257; Molybdänverbindungen 287.
Audouin (P.), siehe Pelouze (E.).
Auerbach (G.), Monographie über Anthracen u. seine Derivate 391.
Austen (P. T.), mekons. Chinin 807.
Austerlitz (S.), Beizung 1121.

Bablon, Löthen von Aluminium 995.
Bach (O.), Solaningehalt gekeimter Kartoffeln 817.
Baeyer (A.), Verbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit

Aldehyden u. Alkoholen 350; Diphenyltrichloräthan 878; Mellithsäure 632.
Baeyer (Al. G.), siehe Heinzerling (Ch.).
Baille, vgl. Cornu.
Bailon, Tolu- u. Perubalsam 867.
Bajault (F.) und Roche, Roheisen in Stahl 1005.
Baker (W.), Roheisen für den Bessemerproceſs 998.
Bakhoven (G. H. B.), optisch rechtsdrehender Amylalkohol 835.
Ballo (M.), Naphtylamin gegen Oxalsäureäther 781.
Barbaglia (G. A.), Isobutylaldehyd 470; Paraïsobutylaldehyd 472.
Barcema (M.), Opal 1150.
Barfoed (C.), Nachweis von Traubenzucker 969.
Barker (G. F.), Nordlichtspectrum 151.
Barrett (W. F.), übereinstimmende Eigenschaften magnetisirbarer Metalle 131.
Barrow (Th. J.), Guſseisen in Schmiedeeisen und Stahl 1005.
Barry (Th. D.), Propiophenon 492.
Barsilowsky, Azotoluol 726.
Barth (L.) und Senhofer (C.), Anthraflavon 622.
Barthélemy, Durchgang von Gasen durch colloïdale Membranen 14.
Basarow (A.), Ueberjodsäure 217.
Basset (H.), Seewasser 1232.
Bastelaer (A. v.), Erkennung u. Abscheidung des Phosphors 919.
Batka, Weihrauch 867.
Batterschall (J. P.), Oxynaphtoësäure 641; Sulfonaphtoësäuren 682.
Baubigny, siehe Lauth.
Baudrimont (A.), fossile Phosphate 1049.
Baumann (E.), Addition von Cyanamid 741.
Baumhauer (E. H. v.), Diamant 237.
Baumhauer (Heinr.), natürliches System der chemischen Elemente 10; Affinität des Sauerstoffs zu Chlor u. Brom 109.
Baumstark (F.), Cholsäureäthyläther 614; Harn 876; Cholsäure 878.
Beaumont (E. de), Blei gegen Wasser 277.
Béchamp (A.), Eiweiſskörper 840; Milch 875; Milchgerinnung, Mikrozymen 887.
Béchamp (A.) und Estor (A.), Bacterien, Mikrozymen 887.
Bechi (E.), Regenmenge und deren Ammoniak- und Salpetersäuregehalt 186.
Bechler (M.), Thiocymol 435; Sulfotoluylsäure 679.
Becker (Th.), Chlorkaliumgewinnung 1018.
Beckmann (J.), Benzophenon 494.
Becquerel (der ältere), constante Elektrocapillarsäulen 120; elektromotorische Kräfte zwischen Wasser u. Salzlösungen 123.
Becquerel (E.), Wellenlängen des Spectrums 160; chemische Intensität des Sonnenlichts 163; Glas 1041.
Beesly (T.), Eudiometer 983.
Beetz (W.), Hyperoxyde in der Volta'schen Kette 127.
Behagel (H. von Adlerskron), Bestimmung des Chlors u. der Alkalien in organischen Substanzen 949.
Behr (A.) und Dorp (W. A. van), Einwirkung von erhitztem Bleioxyd auf einige aromatische Verbindungen 348; Acenaphten 389; Tolylphenylketon 488; Naphtalsäure 630.
Behrens (H.), farbiges Licht durch elective Reflexion 145; Porcellan 1040.
Behrens, Ozonwasser 194.
Beilstein (F.) und Kuhlberg (A.), Nitronaphtaline 386.
Beilstein (F.) und Kupffer (A.), Cymole 364; Absinthol 497; Cuminsäure 630; Cymolsulfosäuren 684; Wermuthöl 866.
Bel (J. A. le), optisch activer Amylalkohol 334.
Belani (E.), Bessemerstahl 1004.
Belgrand, Blei gegen Wasser 277.
Bell (J. C.), Butter 1059.
Bellucci (G.), von Pflanzen im Sonnenlicht ausgehauchter Sauerstoff 189.
Bender (C.), Schallgeschwindigkeit in Gasen und Molekulargewicht 7.
Benedikt (R.), einbasisches Kalksaccharat 831.
Benevides (F.), Leuchten des Leuchtgases 134; Flamme von comprimirtem Leuchtgas 1100.

Bennet (A. W.), indische Simarubeen 859.
Bennewitz (P. G.), Amidophenolsulfosäuren 668.
Benrath (H. E.), Mousselinglas 1042.
Bente (F.), siehe Hübner (H.).
Berg (Th.), Lichenin 848.
Bergeret, siehe Mayençon.
Bernard (Cl.), Zucker im Blut 878.
Bernhart (C.), Bleigehalt rother Oblaten 277.
Bernhart (K.), Arsengehalt grüner Briefumschläge 282.
Bert (P.), Luftdruck auf Thiere 871.
Berthelot: Constitution der gelösten Wasserstoffsäuren 40; Statik der Salzlösungen 74; Verbindungswärmen bezogen auf den festen Zustand 76; Wärmeentwicklung bei der Einwirkung zwischen Wasserstoffsäuren u. Wasser u. Molekularvolum der Lösungen 81; Auflösungswärme von Basen 88; thermische Bedingungen bei Auflösung von Niederschlägen durch Säuren 94; thermische Erscheinungen bei Auflösung des Chlors in Wasser u. bei Oxydation verschiedener Salze durch Chlor 97; thermisches Verhalten der Haloïdsäuren gegen Basen und gegenseitige Verdrängung derselben 100; Bildungswärme von Cyaniden 102; Bildungs- u. Umsetzungswärme von Boraten 104; thermisches Verhalten von Alkaliacetanhydrid 105; Verbrennungswärme der Ameisensäure 107; Bildungswärme fester Salze 108; Grundsätze der Thermochemie 110; Zustand der Elemente in den Atmosphären der Sonne und anderer Sterne 154; Blei gegen Wasser 277; isomere Propionsäure 545.
Bertrand (E.), Leadhillit 1200.
Bettel (W.), Titansäure 948.
Bettendorff (A.), siehe Lasaulx (A. v.).
Bichat (E.), Circularpolarisation unterschwefels. Salze 171.
Bickerton (A. W.), Beziehung zwischen Wärme u. Elektricität 117.
Bidaud, Grünfärbung der Leuchtgasflamme durch Borsäure 149; Erkennung der Borsäure 929.
Biedermann (R.), Monochlorkresol 426; α-Naphtol 441; Dibromnaphtol 442; siehe Andreoni (G.).
Biedermann (R.) und Pike (W. A.), Kresotinsäure 625.
Biggs (R.), siehe Heriot (M.).
Bindschedler (R.), Toluidin 708.
Bins, Ozon 194; Eucalyptus globulus 865.
Bird (A.), Thee 852.
Birnbaum (K.), Monocalciumphosphat 256; Glimmerporphyr 1218.
Bischof (C.), Thone 1087, 1088; Eisenschlacken 1087; Dinassteine 1088; Graphit 1188.
Bischof (G.), Trinkwasserreinigung vermittels Eisenschwamm 184.
Bischoff (W.), Milch 876.
Bisschopinck (L.), gechlorte Acetonitrile 780.
Blanc (F. le), Sauerstoffbeleuchtung 1099.
Blanche, siehe Jolyet.
Blafs (J. O.), Schimmelbildung auf Lösungen organischer Säuren 887; Prüfung von Trinkwasser auf organische Substanzen 908.
Blochmann (R.), Leuchtgasflamme 1101.
Blomstrand, Molybdänverbindungen 287.
Blomstrand (W.), Santonsäure 846.
Blondeau (Ch.), Pflanzenernährung 840, 869.
Bobierre, Blei gegen Wasser 277.
Bock (J. C. A.), Fettzersetzung 1060.
Bode (Fr.), Sauerstoffbestimmung 900; Schwefelsäurefabrikation 1013.
Boeck (E.), grüne Schiefer 1226.
Boehe (J.), Ozonbereitung 189.
Boehm, Darstellung von reinem Knallgas 188.
Boehm (J.), Kohlensäurezerlegung durch Pflanzen 841; Einflufs des Leuchtgases auf die Vegetation 848.
Boehringer (A.), siehe Wallach (O.).
Böke (J. D.), Pyrogallol 425; Chinin 807, 809.
Böttger (O. Bach), Solanin 962.
Böttger (R.), Vorlesungsversuche mit activem Wasserstoff u. Sauerstoff u. mit Silbersuperoxyd 179; Wasserstoffsuperoxyd 188; Alkoholprüfung 946; Erkennung von Salicin, Chinarinde, Caffeïn 960; Alkoholgehalt von ätherischen Oelen 972; rothe Zündschnüre 1082; Tinte 1128.
Böttger, Schiefsbaumwolle 827; Nach-

weis von salpetriger Säure im Speichel 917.
Böttinger (C.), Hydrovinsäure, Brenztraubensäure 561.
Bohlig (E.), Apparat zum Nachfüllen und Auswaschen 986.
Boillot (A.), chemische Wirkungen der elektrischen Ausströmung 119; Cyanwasserstoff 293; Alkohol gegen Ozon 314.
Bois (A.), Fäulnifs von Eiern 884.
Bolat (Th.), Anthracen 392; Prüfung von Nitraten 917; Alkohol im Brod 1067.
Boldt, siehe Jeverson.
Bolton (H. C.), Geschichte der Chemie 3; Atomphilosophie 4; Fluorescenz und Absorptionsspectren der Uransalze 158.
Bolton (C.), qualitative Analyse 888.
Bond (M.), Orangen 859.
Borchert (C. H.), Nickelplatten 994.
Borodin (A.), polymere Aldehyde 476.
Borodin, Hydrobenzamid 713.
Borodulin, Invertzucker 832.
Borodulin (N.), Mineralsubstanzen in Rübensäften 969.
Bottomley (J. Th.), Verhalten des Eises 23.
Bottone, Härte metallischer Elemente 10.
Bourgoin (E.), Tetrabromäthan 314; Dibrombernsteinsäure 567; Maleïnsäure 571; Oxymaleïnsäure 571.
Boussingault, Blut 874; Salpeterbildung 1045; Conservirung von Nahrungsmitteln 1056; Tinte 1128.
Boussingault und Damour, Umwandlung von Obsidian in Bimsstein 1168.
Boutin (A.), Amaranthus Blitum 859.
Boyer (F.) und Coulet (H.), Rothwein 971.
Boymond (M.), Harnstoffbestimmung 979.
Brackebusch (E.), Trinitroglyceryl 321.
Brandt, chlorsaure Salze 260.
Brandt (C. F.), Anilinschwarz 1119.
Braufs (Fr. Ed.), Färben von Wolle mit Alkaliblau 1117.
Breidenbaugh (E. S.), Tabak 850; Magneteisenlager 1161; Stahlstein, Enstatit 1168; Serpentin 1175; Chlorit 1180; Chondrodit 1182; Dolomit 1192.
Brenken (O.), siehe Hübner (H.).
Brescius (E.), Bierklärung 1076.
Brezina (A.), Bergkrystalle 1146; Anatas, Brookit 1151; Albit 1166.
Brigel (G.), Blei 276; Kirschwasser 1080; Quellwasser 1240.
Brigel, Rothliegendes, Buntsandstein, Röth 1226; Dolomit 1228.
Brockhoff (F.), siehe Geuther.
Brodie (B. C.), Methan 307; Synthese der Ameisensäure 525.
Bronner, Zinnchloridbereitung 1024.
Broughton (J.), Azadirachta indica 861.
Brown (Crum-), Bromessigsäure 534.
Brown (H. P.), alkoholische Gährung gegen Druck 886.
Brown (J. C.), Butter 1059.
Broxner (O.), Fleischconservirung 1056.
Brückner (A.), Dinitrosulfocarbanilid 775.
Brüning (A.), Fuchsin 720, 721.
Brüning, Alizarin 1122.
Brunner (A.), Bestimmung von Mangan 936.
Brunner (H.), Digitalin 963; Nachweis von Pikrinsäure im Bier 976.
Brunner (Th.), Analyse der Frauenmilch 975.
Brush (G. J.), Bleivitriol 1197.
Bruylants, siehe Kekulé.
Buchner (L. A.), Löslichkeit der beiden Arsensäuremodificationen 232.
Buchner (L.), Essigsäurebildung 533.
Buckingham (J. H.), schwefelmolybdäns. Ammoniak als Reagens 960.
Budde (E.), Einwirkung des Lichts auf freies Chlor 164.
Buillaud, Blei gegen Wasser 277.
Buisson und Ferray, Wismuth 941.
Bunsen (R.), Wasserluftpumpe 985.
Bunte (H.), Bestimmung des Siedepunkts bei normalem Barometerstand 33; aldehydschwefligs. Salze 456; Apparat zur Siedepunktsbestimmung bei normalem Druck 984; siehe Erlenmeyer.
Burden (F.), Siedepunkte homologer Körper 81.
Burkart, comprimirte Schiefsbaumwolle 1027.
Burkart (H. J.), Tellurmineralien 1140.
Burt (C. A.), Dolomit 1192.
Butlerow, Cyanchlorhydrin des Aethylglycerins 325.

Butlerow (A.), Trimethylcarbinoldarstellung 325; Pinakolin 482; Trimethylessigsäure 578; siehe Goriainow.

Cabell (J. A.), Obsidian 1168; Atakamit 1202.
Cahours (A.), organometallische Derivate des Isopropylalkohols 516, des Isobutylalkohols 520; Propylurethan 748.
Cairns (F. A.), continuirliche Wasserbäder 987; Meteoreisen 1251.
Calmberg (K.), Prüfung auf Kohlensäure 929.
Calvert (F. C.), Conservation der Eier 1057.
Cameron (C. A.), Butter 1059; Quellwasser 1248.
Camille (C.), Methylamin 686.
Campani, Jodreaction 912.
Campani (G.) und Giannetti (C.), fossile Kohlen 1084.
Cannizzaro, Lehrweise der theoretischen Chemie 8.
Cannizzaro und Sestini, Santonsäure 845.
Canstein (v.), siehe Neubauer.
Carius (L.), Absorption des Ozons durch Wasser 192; Zersetzung der Salpetersäure durch Wärme 221.
Carles (P.), Vertheilung der Alkaloïde in den Chinarinden 786; Opium 853; Chinarinden 854.
Carnelly (Th.), Vanadate des Thalliums 279; Trennung von Thallium und Vanadin 944.
Carnot (A.), Wismuthmineralien 1185.
Caro (L.), schwefels. Eisenoxydul 266.
Caro (H.), siehe Gräbe (C.).
Caron (H.), Regenerirung von verbranntem Schmiedeeisen 1003; Härten des Stahls 1005.
Carter (H. V.), Harnsteine 877.
Casamajor (P.), Zucker 966.
Casaux (St. C.), Conservirung von Nahrungsmitteln 1057.
Caspary (W.), siehe Tollens (B.).
Casselmann (A.), Quellwasser 1245.
Cassels (J. L.), Quellwasser 1246.
Catcheside (W. F.), Butter 1059.
Caventou, Crotonylen 338.
Champion (P), Spectronatrometer 147.
Champion (P.) und Pellet (H.), Explosion und Uebersättigung 47; Glycerinprüfung 954; Dynamitanalyse 954; Dynamite 1027; Zünder 1030.
Champouillon, Blei gegen Wasser 277; Fäulnifswidrigkeit von Natriumsilicat 884; Natriumsilicat 1020.
Chandler (C. F.), Petroleum 1093.
Chandler (C. F.) und Cairns (F. A.), Quellwasser 1246.
Chardon (M.), Sonnenblume 859.
Chary, Cinder 1091.
Chase (A. W.), Kryptomorphit 1196.
Chatard (Th. M.), Olivingestein, Smaragdit, Feldspath, Oligoklas 1152; Damourit, Ephesit, Jefferisit, Chlorit 1153; Kerrit, Margarit 1154.
Chaumont (F. de), Ammoniakbestimmung 918.
Chautard (J.), Chlorophyll 155.
Chauveau (A.), Fäulnifs im Thierorganismus 884.
Chevalier (E.) und Petriquin (J. E.), Ohrenschmalz 883.
Chevallier (A.), Chocolade 974.
Chevreul, Aufbewahrung alkalischer Reagentien 243; Metalle gegen Wasser 899; Guano 1047.
Chiles (E.), lactophosphors. Kalk 561.
Chojnacki (C.), Allylbenzol 359.
Christiansen, siehe Topsoë.
Christison (R.), Blei gegen Wasser 277.
Chrustchoff, Kieselsäure 243.
Church (A. H.), Apatit 1186; Ehlit 1187; Wawellit 1187; Childrenit 1188; Pirolit 1189; Arseniosiderit 1191.
Clamond, vgl. Mure.
Clark (J. A.), Phenol und Kreosot 958.
Clark (L.), Maafseinheit für elektromotorische Kräfte 127.
Claus (Ad.), Dichlorhydrin, Dijodhydrin 325; Tricarballylsäure, Oxycrotonsäure 570; Dichlorbenzoësäure 620; Dichlorhydrin 688; Azophenylen, Azobenzoësäuren 728; Sulfoharnstoff 763.
Clausius (R.), neuer Satz bezüglich stationärer Bewegungen 51; Entropie 115.
Clermont (A.), Trichloressigsäure 535.
Clermont (Ph.), Brenztraubensäure 562.
Cleve (P. T.) und Höglund (O. M.), Yttrium- u. Erbiumverbindungen 263.
Cloizeaux (Des), Amblygonit 1187.

Coales (Fr.), Bier aus Runkelrüben 1075.
Codassa (G.), Luftpyrometer 53.
Coës (E.), Sumachextract 1111.
Cohen (E.), Diamant 1137; Gold 1139; Kalkconcretionen 1208.
Coignet, Düngerfabrikation 1047.
Coleman (J. J.), Mineralschmieröl 1094.
Collin, siehe Coupier.
Commaille (A.), Corallin 420.
Conrad, benzoës. Natron 618.
Conroy (J.), Dioxyde von Baryum, Strontium u. Calcium 249.
Cooke (J. P. jun.), Schwefelwasserstoffwasser 195, 891.
Cooke (M. C.), Filtration 986.
Coppet (L. C. de), übersättigte Lösungen 48.
Coquillion (J. J.), Oxydation von Kohlenwasserstoffen 800.
Corenwinder (B.), Bertholletia excelsa 860.
Corfield, Abfälle 1049.
Cornu (A.) und Baille (J.), Dichte der Erde 14.
Cornwall (H. B.), Indiumgehalt von Zinkblende 275; Zinkblende 1165; Willemit 1165; Franklinit mit Manganoxydhydrat nach Kalkspath 1205.
Cossa (A.), Gyps 253.
Coulet (H.), siehe Boyer (F.).
Coupier, Fuchsin 720.
Coupier und Collin, Tinte 1128.
Covell (Th. J.), Handmühle 988.
Cownley (Paul und A. J.), Anthracen 958.
Crafts (J. M.), Bestimmung des Eisens 935.
Craig (B. F.), Nullpunktsbestimmung bei Thermometern 52.
Cranstaun (T.), Kohlesorten 1084.
Creuse (J. L. A.), Eisenjodid 267.
Creuse (J.), Citronensäurebestimmung 970.
Cronander (A. W.), Verbindung von Phosphorsuperchlorid mit anderen Chloriden 222.
Crookes (W.), Reinigung von Trinkwasser 183.
Culloch (J. Mc), Schwefelsäurefabrikation aus Pyriten 1013.
Cumin und Martel, Metallgufs im Vacuum 1008.
Curie (P.), Aluminiumchlorid 260.
Czarnomsky (v.), siehe Oppenheim.

Daelen, siehe Rochussen.
Daintree (R.), Gold 1140; Trona 1194; Felsarten 1215; Kreidekalke 1228.
Dale (R. S.) und Schorlemmer (C.), Aurin 416.
Damour, siehe Boussingault.
Darby (S.), Gährungswidrigkeit des Borax 886.
Dareste, Stärkemehlvorkommen 828.
Daubrée, sedimentäre Gebirgsschichten 1207; Meteoriten 1248, 1250.
Davenport (R.), hämmerbares Gufseisen 1002.
David (H.), siehe Tommasi.
Davis (G. E.), Chlorkalk 249; Colorimeter zur Ammoniakbestimmung 918.
Davis (R. H.), Quellwasser 1243.
Debray (H.), Dissociation des rothen Quecksilberoxyds 111; siehe Deville (H.).
Debus (H.), angebliche Glycolinsäure 542.
Decharme (C.), Verdunstung 22; Capillarität 26.
Dechen (H. v.), Mineralien Deutschlands 1135.
Deffner (C.), Granit 1210.
Dehérain (P. P.), Stickstoffaufnahme 1044.
Delitsch (G.), Guanidin 687.
Delpech, Filzfabrikation 1064.
Demarçay (E.), organ. Verbindungen des Titanchlorids 515.
Demarçay, Kümmelöl 865.
Demole (E.), Oxäthenanilin 699.
Demtschenko, polymerer Isobutylaldehyd 472.
Déon, siehe Horsin-Déon.
Detmer (W.), Humussäure 844.
Detsènyi (G.), Chloralhydrat 1081.
Deville (H. St. Claire) und Debray, Ausdehnung einer Iridiumplatinlegirung 291.
Dewar (J.), Anwendung des Spectrums zur Messung hoher Temperaturen 54.
Dewar (J.) und Dittmar (W.), Dampfdichte des Kaliums 248.
Dianin, Naphtole gegen Eisenchlorid 441.
Dibbits (H. C.), Dissociation gelöster Ammoniumsalze 114, siedender Chlor-

calciumlösungen 114; Löslichkeit von schwefels. Blei in Acetaten 278.
Dibbits (J. E.), Circularpolarisation von Cinchoninsalzen 169.
Dietrich (Eug.), giftfreies Fliegenpapier 1106.
Diez (Th.), Bestimmung von Leguminosenmehl im Getreidemehl 976; Bierprüfung 976.
Dingestedt (E. v.), Olivin 1165.
Ditte (A.), krystallisirte Borate 287.
Dittler (A.), siehe Liebermann (C.).
Dittmann, Fütterungsversuche 869.
Dittmar, siehe Dewar.
Divers (E.) und Raoult (F. M.), Einwirkung von Ammoniak auf salpeters. Ammoniak 219.
Divis, Wiederbelebung der Knochenkohle 1074.
Dock (F. W.), Glycogenbildung 878.
Dodge (J. R.), Nahrungsmittel 1088.
Doelter (C.), Gesteine in Ungarn 1209; Serpentine 1217; Tuff 1218; Trachyte 1218; Andesite 1220; Kalke, Dolomite 1227.
Dollfus (E.), Albumin aus Eiern 1057.
Domalip (K.), elektromotorische Kraft der Pincus'schen Säule 127.
Donath (E.), Wachholderbeeren 858; Paraffin in Stearinkerzen 955.
Donath (J.), siehe Maly (R.).
Donkin (F. W.), Ammoniaksynthese 182.
Dorp (W. A. van), Synthese des Anthracens 391; siehe Behr (A.).
Dragendorff (G.), Erkennung von Terpentinöl in anderen ätherischen Oelen 972.
Draper (H.), Albertotypie eines photographirten Diffractionsspectrums 160.
Draper (J. W.), Vertheilung der chemischen Wirkungen im Spectrum 166.
Drasche (R. v.), Pseudomorphose 1204; Eruptivgesteine 1219.
Drechsel (E.), Cyanamid 739.
Drechsel, siehe Scheerer.
Drobjasgin, Diäthoxalsäureäther, Chlorisocapronsäureäther, Aethylcrotonsäureäther 589.
Duchemin (E.), Tinte 1129.
Ducoudray (L.), siehe Rabuteau.
Dürr (G.), Normalsäure 888.
Dujardin-Beaumetz und Hardy, Hafermehl 1067.
Dumas, Zustand der Elemente in den Atmosphären der Sonne und anderer Sterne 154; Blei gegen Wasser 277.
Dunkelberg, Fleischmehl 1057.
Durand (F. E.), Metacinnabarit 1146; Aragotit 1202.
Durrwell (E.), Fibroïn 881.
Duvillier (E.), chroms. Blei gegen Salpetersäure 278; Nachweis von schwefels. Blei in chroms. 939.

Eberbach (O.), Chinaalkaloïde in Elixiren 809.
Ebermayer, Ozon 189.
Edelmann (M. Th.), Apparat zur Objectivdarstellung der Metallspectren 147.
Edger (A. J. M.), siehe Glendinning (M.).
Edlund (E.), elektrochemische Erscheinungen 124.
Eghis (E.), Bildung zusammengesetzter Aether 525.
Elissafof (St.), Ceten, Cetylalkohol 347.
Elketoff, Isobutylbromid in Trimethylcarbinolbromid 333; Isoamylbromid in Bromwasserstoffamylen 336; äthoxals. Kalium 565.
Elster, Blaufärben von Messing 1007.
Embden (F. C. E. van), Allantoxansäure 752.
Emerton (F. A.), Triäthylphosphinoxyd 820.
Emmerling (A.), Monobromaceton gegen Silberoxyd 480; Glycocollsynthese 745.
Emmerling (A.) und Engler (C.), Acetophenon 491.
Emsmann (H.), geradsichtiges Spectroskop 146; salpeters. Nickellösung als Absorptionspräparat 54.
Endlich (F. M.), Pealit, Opal 1150.
Engel, Entfernung der arsenigen Säure aus Salzsäure 216; angebliche Bildung von festem Kohlenwasserstoff 231.
Engelhardt (Fr. E.), Salzgewinnung 1018.
Engelmann (H.), Veränderung der Kohlen beim Lagern 1088.
Engler (C.), Monochloracetonitril, Anilidoacetonitril 731; siehe Emmerling (A.).

Engler (C.), und Heine (H.), Acetophenon, Acetophenonin 489.
Engler (C.) und Leist (A.), Acetocinnamon 491.
Erdmenger (L.), Cementfabrikation 1033.
Erlenmeyer (E.), Zurückgehen der Phosphorsäure in Superphosphaten 254.
Erlenmeyer (E.) und Bunte (H.), Darstellung von Aethylen 318.
Escach, Zündhölzer 1033.
Esilmann (A.), Bestimmung der Thonerde und des Eisens in Phosphaten 934.
Espt (van der), Hydrastin 819.
Estor (A.), siehe Béchamp (A.).
Ewers (A.), Aconitin 814.
Exner (F.), Dichtigkeitsmaximum des Wassers 28.

Fabre, siehe Thorel.
Facilides (O.), Kitt 988.
Fahlberg (C.), Glycolsäure 587.
Falk (A.), Hydrocotarnin 813.
Fatigati (H. Serrano y), mechanisches Aequivalent der Wärme 51.
Faust (A.), Chlorphenole, Chlornitrophenole, Nitrophenole 406; Monochlorphenol 407; Frangulinsäure 447; Frangulin 885.
Favre (P. A.), Absorptionswärme 22; Quecksilbercalorimeter 55; Einfluſs der Temperatur auf die Zersetzungswärme der Sulfate durch Säuren 95.
Favre (P. A.) und Valson (C. A.), Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen wasserfreier Salze 87; Thermoneutralität und Dichtigkeitsneutralität 90.
Feddersen (W.), Thermodiffusion von Gasen 15.
Feichtinger (G.), Wasserglas 1019.
Feil (Ch.), Glas 1041.
Feistmantel (O.), Anthrakoxen, Middletonit, Tasmanit 1202.
Feistmantel (R.), Ankerit 1194.
Fellenberg (L. R. v.), Nephrit 1164; Saussurit 1169.
Feltz (E.), Invertzucker 966.
Ferray, siehe Buisson.
Ferrière (E.) Anilinroth 1116.
Ficinus (O.), Valeriansäure 572; Mutterkorn 863.
Field (F.), Bleilösung, Kupferoxychlorid 279; brüchiges Silber 289.
Fileti (M.), siehe Paterno.
Filhol (E.), Verhalten von Schwefelnatriumlösung 243.
Filhol (F.), Quellwasser 1243.
Fischer (F.), Bestimmung des Salpetersäuregehalts eines Brunnenwassers 907; Wasseranalyse 907; Abfallstoffe 1049; Befeuchten der Kohlen 1089; Brunnenwasser 1235.
Fischer (H.), mineralogische Mikroskopie 1135; Nephrit 1164.
Fison (F. W.), siehe Harcourt (A. V.).
Fittica (F.), Cymole 361; Thymothiocymol 434; Thymosulfotoluylsäure 680.
Fittig (R.), Diphenylmethan 374; Hydrobenzoïn 478; Mesitylenchinon 504; Mesitylenchinon als Indicator 890; siehe Kachel (E.).
Fittig (R.) und Krügener (R.), Allylbenzol 359.
Fittig (R.) und Macalpine (Th.), Aethylenprotocatechusäure 627.
Fittig (R.) und Ostermayer (E.), Phenanthren 393; Diphensäure 635.
Fittig (R.) und Ramsay (W.), Toluylsäuren 624.
Fitz (Alb.), alkoholische Gährung durch Mucor Mucedo 885.
Flavitzky (F.), Aluminium gegen Zinkchlorid 259; Amylene 336, 337.
Fleck (H.), Arsenwasserstoff 925.
Fleischer (A.) und Kekulé (A.), Camphokreosot, Oxycymol 429; Verbindung des Camphers mit Jodwasserstoff 497.
Fleischer (A.), siehe Kekulé (A.).
Fleischer (E.), Nichtbildung von Chromsäure-Thonerde-Kali-Alaun 270; Filtrirvorrichtung 986.
Fleischer, Fütterungsversuche 869.
Flesch (A. P.), Thiocymol 433; Sulfotoluylsäure 678.
Fliche (P.) und Grandeau (L.), Pinus maritima 1043.
Flight (W.), Phosphorkrystalle 221.
Flight, Färbung der Diamanten 1137.
Flight und Maskelyne (N. St.), Bestimmung der Kieselsäure 929.
Flückiger (F. A.), Digitalin 814; Zimmt 868; Jodkaliumprüfung 932; Phenol und Kreosot 958; Curarin und Strychnin 961; Nahrungsmittel 1083.
Fol (F.), Erkennung von Farben 1124.
Foote (A. E.), Wasserluftpumpe 986.
Fordos, Blei gegen Wasser 277.
Fordred, Paraffin 1095.

Forquignon (L.) und Leclerc (A.), Erzeugung hoher Temperatur 54; Ofen 987.
Foster (G. C.), Siemens'sches Pyrometer 58.
Fouqué, Analyse von Gesteinsarten 896.
Fouqué (F.), Feldspath 1166; Santorinlaven 1224; Quellwasser 1248.
Fouquet (G.), Fleischmehl 1057.
Franchimont (A.), Heptylsäure 609.
Franco (D.), vulkanische Emanationen 1229.
Frantzius (A. v.), Quellwässer 1247.
Fraser (Th. R.), Strophantin 818.
Frenzel (A.), Arsenglanz 1188; Arsenkupfer 1144; Kieselwismuth, Agricolit, Arsenikwismuth 1165; Milarit 1173; Limbachit 1176; Beraunit 1189; Pikropharmakolith 1190; Arseneisensinter 1190; Zeunerit 1191; Kornit 1203; Erlan 1203; Atelesit 1203; Wismuthspath nach Scheelspath 1205.
Fresenius (R.), Dogma oder Beweis 50, 888; Vermeidung der Explosionen bei Wasserstoffentwicklungsapparaten 181, 984; Titerstellung von Säuren 889; Prüfung des Wassers auf salpetrige Säure 905; Phosphorsäurebestimmung 921; Trennung des Kobalts und Nickels von Zink 937; Quellwasser 1236, 1238.
Fricke (A.), Seifen 1060.
Friedel (C.), Delafossit 1161; Atakamit 1202.
Friedel (C.) und Silva (R. D.), Darstellung von Alkoholen 306; Synthese des Glycerins 322; Pinakolinalkohol 338; Pinakon 340; trockene Destillation des ameisens. Kalks 526; Pivalinsäure 575.
Fronmüller (C.), Cyanthallium 294.
Froté (Ch.), Benzylnaphtalin 390.
Froté (Ch.) und Tommasi (D.), Benzylnaphtylamin 717.
Fuchs, Diparatolylketon 496.
Fuchs (C. W. C.), Trachyt 1223.
Fuchs (E.) und Sarasin (E.), Petroleum 1092.
Fudakowsky (H.), Ozonbildung 169.
Fuhst (H.), Destillation von Mineralölen und Paraffin 1093.
Funke (W.), Fütterungsversuche 869.

Gajevsky (J.), Curcumin 847.
Gal (H.), Nitroallyläthan 333; Haloïdderivate der Trichloressigsäure 536; Tribromessigsäure 537.
Gal, Unona odoratissima 865.
Gale (S.), Gallussäure 624.
Ganschow (J.), Conservirung von Gemüsen 1082.
Gardner, chemische Wirkungen im Spectrum 161.
Gardner (E. V.), gefälschtes Brod 1005.
Garman und Siegfried, Stahlhärtung 1068.
Garside (Th.), Fettgehalt der Milch 974.
Gatehouse (J. W.), Nachweis von Arsen neben Antimon 924.
Gaudoin, Verkupfern 1007.
Gautier (A.), Phosphoroxyde 223.
Gawalowski (A.), Säureheber 987.
Gayon (U.), Fäulniſs von Eiern 884.
Gegerfelt (H. v.), Allylalkoholchlorür 327.
Gelis (A.), Schwefelarsene 233.
Gentele (J. G.), schwedische Zündhölzer 1032.
Genth (F. A.), Tellurmineralien 1140; Korund 1151; Korund, seine Zersetzungsproducte und die ihn begleitenden Mineralien 1151 bis 1159.
George (J. T.), Kumys 1080.
Gerber (N.), Ditolylamin 710.
Gerichten (v.), Selensäure und Salze 212.
Gerichten (E. v.), Titaneisen 1183; Buchonit 1222.
Gerland (E.), Lichtwirkung bei Pflanzen 168.
Gernez (D.), übersättigte Lösungen 48.
Gerrard (A. W.), Chininum ferrocitricum 808.
Gerver (F.), Sulfoorthotoluidinsäure 672.
Geuther (A.), Einwirkung der Phosphorchloride auf die Säuren des Phosphors 216; Nichtbild. von Pyroarsensäurechlorid 232; Borchlorid gegen Untersalpetersäure 236; Hydrate fetter Säuren 524; Citronsäure, Diconsäure 596.
Geuther (A.) und Brockhoff (F.), Perchloräthan 314; Natriumäthylat gegen einige Chloride 315.
Geyot (P.), Erkennung von Gold 947.
Giannetti (C.) siehe Campani (G.).
Gibbs (W.), Flavokobalt 270; neue Reihe hexatomischer Kobaltverbindungen 271; Magnesiumbestimmung

983; Kobaltbestimmung 986; Trennung des Chroms vom Uran 987; Gasbrenner 987.
Gibertini (D.), siehe Kekulé (A.).
Giffard (H.), Wasserstoffdarstellung 1008.
Gilbert (C.), Bestimmung der Phosphorsäure im Guano 921.
Girard (A.), Matezit, Matezodambose 834.
Girard (Ch.), Rosolsäure 421.
Girard (E.), Pseudtoluidinderivate 709.
Gladstone, Anwendung des Spectrums zur Messung hoher Temperaturen 54.
Gladstone (J. H.), Refractionsäquivalent des Cymens 136.
Gladstone (J. H.) und Tribe (A.), Luftbatterie 129.
Glashan (J. C.), Theorie der fractionirten Destillation 32.
Glendinning (M.) und Edger (A. J. M.), Werthbestimmung von Pyriten 909; Natronhydrate 248.
Glinsky, Cyanchlorhydrin des Aethylglycerins 325; Jodmilchsäure 561.
Glöfsner (M. G.), charakteristische Eigenschaften der Oele 1069.
Glover (J.), Schwefelsäurefabrikation 1018.
Godeffroy (R.), Harnuntersuchung 978.
Göpner (C.), Bleichkalk 249.
Goerz (N.), Digitalin 815.
Göfsmann (C. A.), Düngerwirkung 1046.
Goldschmiedt (G.), Diphenyläthan 376; Diphenyltrichloräthan 378; Diphenyltribromäthan 379.
Goldschmiedt (G.) und Hepp (E.), Dimethylstilben 381.
Goldsmith (E.), Trautwinit 1202.
Golubeff, Amidobenzil 714.
Goodmann (J.), Hühnereiweifs 839.
Goppelsroeder (Fr.), Regenerirung von Oelgemälden 1104.
Goriainow (W.) und Butlerow (A.), Polyolene und Umwandlung von Aethylen in Aethylalkohol 300.
Gottlieb (J.), Trichlorbuttersäure 566; Monochlorcitraconsäure 581.
Gourdon (E.), Zink mit Metallüberzügen 273.
Gouvenain (de), Quellwasser 1242.
Gowen (Mc), Abfälle 1050, 1051.
Grabowski (J.), Dinaphtyltrichloräthan 390; Pyromellithsäure gegen Naphtol 444; Chloral 465.
Grabowsky und Saytzeff, Schwefelverbindungen der isomeren Butylalkohole 331.
Gräbe (C.), Chinone 500; Phenanthrensulfosäure 686.
Gräbe (C.) und Caro (H.), Rosanilin, Rosolsäure 418.
Graeger, Silber aus Cyansilberbädern 289; Citronsäure aus Preifselbeeren 590; Explosion durch Wasserdampf 1009; freie Säure des Weins 1078.
Grandeau (L.), siehe Fliche (P.).
Gray (J. St. Clair), Strychnin 964.
Greenish (T.), Senfverfälschung 850.
Gregory (T. F.) und Ulrich (G. H. F.), Zinnerze 1151.
Grenier (M.), Spectronatrometer 147.
Grete (E. A.), Metabromtoluolsulfosäure 661; siehe Hübner.
Gretillat (A.), Aethylendiphenyldiamin 698.
Griefs (P.), Amidosäuren mit 3 Alkoholradicalen 784.
Griefsmayer (V.), Nachweis von schwefliger Säure im Hopfen 977; Hopfenextract 1077.
Griefsmeyer (W.), Glycyrrhizin 847.
Grillone (G. B.), Gährungsbuttersäure 565.
Grimaux (E.), Erstarrungstemperaturen von Essigsäure-Wasser-Mischungen 24; Phenylglycerin 403; Dichlornaphthydrenglycol 443; Parabansäure 751.
Grimm (F.), Phtaleïn des Hydrochinons und Chinizarin 453.
Grimshaw (H.), Aethylamyl 345; Isönanthylsäure 611.
Grimshaw (H.) und Schorlemmer (C.), Oenanthol in normalen Heptylalkohol 346; Heptylsäure 609.
Gröger (F.), Diamant 1137.
Groshans (J. A.), Natur der Elemente 10.
Grote (v.), siehe Tollens (B.).
Groth (P.) und Arzruni (A.), optische Eigenschaften des Mangan-Wolframs 136; Wolfram 1184.
Groves (C. E.), Naphtochinon 509.
Grucarevic (S.) und Merz (V.), Synthese aromatischer Ketone 486; Spaltung aromatischer Ketone durch Natronkalk 489.

Gruner (L.), Specialstahl 1006.
Gscheidlen, Mischapparat 984.
Guareschi (J.), Cymol 368; Phenole gegen Amide 404; Benzamid 777.
Gubler (A.), Opium 810.
Gümbel (C. W.), Monzonit 1171; Oolithe 1208; Augitophyr 1217; Kalke, Dolomite 1227; Seewasser 1232.
Günsberg (R.), Constitution der salpetrigen Säure und Untersalpetersäure 218.
Guichard (P.), Benzoësäure 619.
Guiot, explosive Substanzen 1080.
Guisquet, Seidenraupenkrankheit 1107.
Gustavson (G.), Sulfurylchlorid 209.
Guthrie (F.), Beziehung zwischen Wärme und Elektricität 117.
Guyerdet (A.), Porphyr, Eurit, Diorit 1215; Mandelsteinwacke 1222.
Guyot (P.), Quellwasser 1242.

Haarmann (W.), Bildung von Aminen 693; Salicylanilid 701.
Haas (R.), siehe Röhrig (E.).
Habermann (J.), Tetrabromkohlenstoff 307; siehe Hlasiwetz (H.).
Haën (E. de), Reinigung von Dampfkesselspeisewasser 1009.
Haffter (H.), siehe Meyer (V.).
Hager (H.), Chininsalze 961; Erkennung von Dextrin im Gummi arabicum 970; Prüfung von Perubalsam 973; Erkennung von Stärke in Milch 974.
Hager, Essigsäurebereitung 583; Feuerschutz von Geweben 1110.
Hainisch (G. u. M.), Färben von Leinen 1121.
Hakansson (P.), α-Isorcin 429.
Hakansson, Toluoldisulfosäuren 663.
Hale (A. E.), Hydrastis canadensis 819.
Hamel (F.), Sauerstoffbestimmung im Wasserstoffhyperoxyd 900; Anilinroth 1115.
Hanbury (D.), Manna 855; Ammoniacum 867.
Hannay (J. B.), Bromschwefel 203; Einfach-Chlorjod 216; Kartoffeln 849; Quecksilber 945; Nomenclatur der Mineralspecies 1134; Tellurmineral 1146.
Hans und Hermary, Barometer 988.
Harcourt (A. V.) und Fison (F. W.), Leuchtgasreinigung 1097.
Hardy, siehe Dujardin-Beaumetz.
Hargreaves (J.), Natriumsulfatbereitung 1018.
Harrop (J.), Kräuterpresse 988.
Hart (P.), Zinnerze 942.
Hartenstein (W.), Epicyanhydrin 325; Isoallylen 328; Epihydrincarbonsäure 566.
Hartley (W. N.), Pleochroïsmus 146; Acetamid 745; Titerstellung von Säuren 889.
Hartsen (F. A.), Pflanzenbestandtheile 843; Chlorophyll 845; Thamusbeeren 858; Mycosterin, Mycoraphin 868.
Harvey (S.), Colorimeter zur Ammoniakbestimmung 918.
Hasenclever (R.), Kautschuk 1103.
Hatzfeld, Holzconservirung 1105.
Hauer (K. v.), Eruptivgesteine 1219.
Haushofer (K.), Krystallgemenge 3; Constitution der Silicate 1134.
Hautefeuille (P.), Vanadinsäure, Chlorovanadate 279; siehe Troost (L.).
Hayduck (M.), Phenanthren 393.
Hayes (S. D.), Lignit 1084; Quellwasser 1247.
Hecht (O.), Hexyljodüre 337.
Heeren, Zuckerrüben 1071.
Heine (H.), siehe Engler (C.).
Heintz (A.), Zuckerrüben 842; Dampfpreßfilter 986.
Heintz (W.), angebliche Wasserstoffverschiebung am Kohlenstoffskelett 298; Aceton 481; Diäthylidenlactamidsäure 755.
Heinzerling (Ch.) und Baeyer (Al. G.), Trennung von Wolle und Seide 1109.
Hell (C.), Jodbuttersäureäther 565.
Helland (A.), Olivin, Serpentin 1208.
Helmersen (Gr. v.), Kohlen- u. Eisenlager 1058.
Helmhacker (R.), Kieselguhr 1151; Mangankiesel 1161; Orthoklas, Albit 1166; Bouteillenstein 1169; Allanit 1173; Chondrodit 1182.
Helmholtz (H.), polarisirender Strom, elektrolytische Convection 125, 126.
Hément (F.), Dichtigkeitsmaximum des Wassers 28.
Hemilian (W.), Darstellung von Sulfosäuren 648; Sulfobuttersäure 655.

Henneberg, Fütterungsversuche 869.
Hennig (R.), Apparat zur quantitativen Spectralanalyse von Farbstofflösungen 147; Farbstoffbestimmung 971.
Henninger (A.), Erythrit 383, 384; Aethylacetylen 384; Hydrate fetter Säuren 524; Polkapapier bei Zinktitrirung 939.
Henrivaux (J.), Färbungen der Glases durch Insolation 163; entglastes Glas 1041.
Henry (L.), Flüchtigkeit der Cyanüre der negativen Radicale 29; Methylenchloroacetat 312; Monobromallyläther 328; Propargylverbindungen 330; Diallyldibromid 341; Dipropargyl 342; Monochloressigsäuremethyläther 584; Nitril der Aethylglycolsäure 732.
Henry (L. d'), Alkalimetrie 889.
Henry, Jodnachweis 912.
Henze (F.), Seifenwässer 1062; Leim, 1065.
Hepp (E.), Monochloraldehyd und Benzol 377.
Hergt (O.), Citronsäure, Diconsäure 596.
Heriot (M.) und Biggs (R.), Quetschhahnbürette 985.
Hermann (W. D.), Phosphorkrystalle 221.
Hermary, siehe Hans.
Herwig (H.), Zerstäubung metallischer Elektroden im galvanischen Lichtbogen 130; Wirkung des Inductionsfunkens auf Mischungen von Knallgas und atmosphärischer Luft 130.
Hesse (O.), Alkaloïde der Chinarinden 788; Santoninsäure 846; Bromkaliumprüfung 932.
Hessenberg (F.), Sphen 1180; Axinit 1181; Perowskit 1184; Kalkspath 1192.
Heubel, Nicotin im Tabakrauche 818.
Heumann (K.), Leuchtgasflamme 177; Schwefelammonium gegen Kupfer 245.
Heyden (F. v.), Apparatenhalter 985.
Hildwein (W.), Darstellung von Sauerstoff für medicinische Zwecke 183.
Hilger (A.), Jodbestimmung im Urin 978; Titaneisen 1184.
Hilger, Ringelnatterneier 882.
Hill (D.), Sodafabrikation 1018.
Hillairet, Filzfabrikation 1064.
Hilt (C.), Steinkohlen 1086.
Himly, Wasserluftpumpe 985.
Hinrichs (G.), molekulare Rotation 10; Berechnung der Siedepunkte und Molekularvolume der isomeren Chlorderivate des Aethylens und Aethans 10.
Hintz (E.), Chromdioxyd 268.
Hintze (C.), Einfluſs der Substitution von Chlor und Brom für Wasserstoff auf die Krystallform von Naphtalinderivaten 1.
Hirn (G. A.), Leuchten der Leuchtgasflammen 134.
Hirsch (B.), Essigsäurebereitung 533.
Hirschberg (A.), Nahrungsmittel 1088.
Hlasiwetz (H.), Alkaloïdabkömmlinge 809.
Hlasiwetz (H.) und Habermann (J.), Eiweiſskörper 835.
Hlasiwetz (H.) und Kachler (J.), Sulfocarbaminsäureabkömmlinge 773.
Hock (M.), Paraffin in Stearinkerzen 956.
Hockin, vgl. Matthiessen.
Höglund, siehe Cleve.
Höhn (H.), Igasursäure 857.
Höper (G.) Phosphorbronze 994.
Hoff (J. H. van't), Propionsäure 544.
Hoffmann (B.), Mineralschmieröle 1094.
Hofmann (A. W.), Darstellung von Jodphosphonium 221; Propylendiamin 688; Methylanilinabkömmlinge 701; Farbstoff 721; Phosphine der Propyl-, Butyl- und Amylreihe 820; Phosphinbildungen unter Mitwirkung von Reductionsprocessen 823; Phosphinsäuren 824.
Hofmann (A. W.) und Martius (C. A.), Diamine 706.
Hofmann, Koks 1090.
Hofmeister (Fr.), Pepton 881.
Hofmeister, Hippursäureausscheidung 870.
Holland (Ph.), Schwefelbestimmung 908.
Holland (P. H.), Abfälle 1051.
Hope, Abfälle 1051.
Horner (Ch.), Spectren einiger Kobaltverbindungen 150; Didym 263.
Horsford, Kohlensäure gegen Eisenoxydulsalz 266.
Horsin-Déon (P.), Zuckerkalkkohlensäure 831.

Horsley (J.), Butter 1059.
Horstmann (A.), Theorie der Dissociation 114.
Hosäus (A.), Quellwasser 1239.
Hoskin (E. H.), Pepsin 880.
Hote (L.l'), Ammoniumsulfatbereitung 1021.
Houzeau (A.), Ammoniakbestimmung im Leuchtgas 918; Kohlensäurebestimmung 928.
Houzeau (A.) und Renard (A.), Aethylen, Methan 819; Benzol gegen Ozon 852.
Hudson (H.), Atomtheorie 4.
Hübener (Th.), Transpiration von Salzlösungen 84; Quarzkrystalle in Braunkohlen 242.
Hübner (H.), Molekularverbindungen 12; Chloral gegen Acetonitril 469; siehe Jannasch.
Hübner (H.) und Bente (F.), Benzyldichlorid 856; parachlorbenzoës. Baryum 620.
Hübner (H.) und Brenken (O.), Monobromphenol und Nitroderivate 409; Chlorsalicylsäure 621.
Hübner (H.) und Grete (E. A.), Metabromtoluol 857.
Hübner (H.) und Majert (W.), Nitrotoluol in Chlortoluol 856; Chlortoluolsulfosäuren 661.
Hübner (H.) und Post (J.), Sulfosäuren aus Para- und Orthobromtoluol 655.
Hübner (H.) und Retschy (H.), Base aus Nitrobenzanilid 700; Metadiamidobenzol 707.
Hübner (H.) und Roos (P. F.), Orthobromtoluidin 710.
Hübner (H.) und Weifs (G.), Metachlororthoxybenzoësäure 621.
Hughes (A.), Mattlack 1104.
Hulwa (F.), Fleischmehl 1057.
Humphrey (H. C.), Zucker 967.
Huppert (H.), Taurocarbaminsäure 760; Methylhydantoïn 761.
Hurter, Chlorbereitung 1012.
Husemann (A.), Wasseranalyse 907; Quellwasser 1240; Badeschlamm 1241.
Huson (Ch.), Nachweis der Metalle 892.
Hustwick (T. H.), Chinintinctur 807.

Irby (J. R. McD.), blaue Schlacke 1000; Kieselzink 1175.
Isby (J. R. M.), oxals. Kalk in kohlensauren 988.
Ivor (E. Mc), Chromchlorochromat 269; Magnesiumbestimmung 934.

Jackson (J. R.), Liatris odoratissima 859.
Jacobsen (O.), Meerwasserluft 188; Ozonwasser 194; Galle 877.
Jacobsen (R.), wasserdichtes Seidenpapier 1106; Gewebe mit Zinnüberzug 1125; Lichtdruck 1132.
Jacquemin (E.), Pyrogallol 426; Erythrophensäure 705.
Jacquemin, Jodsäure 913.
Jagn, Pulsirpumpe 985.
Jamin (J.), Magnetisirbarkeit von Eisen und Stahl 182.
Jani (W.), Phosphorsäurebestimmung 919.
Jannasch (P.) und Hübner (H.), Orthoxylol 857.
Jannettaz (E.), Wärmeleitung in Krystallen 2; Bleiglanz 940; Lanarkit 1198.
Janowsky (J. V.), Arsenwasserstoff, Phosphorarsen 230; Hornblende 1163; Plagioklas 1167; Vesuvian 1170; Chlorit 1180.
Janssen, Spectronatrometer 147.
Jarosson und Müller-Pack, Anilinschwarz auf Baumwolle 1118.
Jassoy (L. W.), Malzextract 1076.
Jean (F.), Traubenzucker 966.
Jean, Zersetzung der Kohlensäure als Wirkung des diëlektrischen Zustands 118; Schwefelkohlenstoff zur Entfettung der Wolle 1108.
John (C.), Chloralhydrat gegen Pfefferminzöl 470.
Jellet, Soleil'sches Saccharimeter 176.
Jeltekow (A.), Chloride u. Bromide der Olene 301.
Jenny, Phosphorbronze 998.
Jeremejew (P.), Wolfram 1184.
Jerofejew (M.), Krystallform von cymolsulfosaurem Kalk 498.
Jeverson und Boldt, Conservirung der Hefe 886.
Jicinsky (F.), Alkalinität von Zuckersäften 968; Analyse von Rübensäften 968.
Jobst (J.), Chinarinden 854.
Joffre (J.), Mineralöle 1092.

Johnson (D.), Getreide 1067.
Johnson (J. H.), Signalfeuersätze 1082.
Johnson (S. W.), Heu 847; Holzasche 1048; Kalidünger 1048; Malztreber 1076.
Johnson (W. H.), Eisen und Stahl gegen Säuren 263.
Jolyet (F.) und Blanche (T.), Einwirkung von Stickoxydulgas auf Organismen 218.
Jordan (S.), siliciumreiches Roheisen 999.
Joulie (H.), Phosphatanalyse 922; Werthbestimmung der salpeters. Alkalien 931; Phosphate, Superphosphate 1049.
Joulin (L.), Doppelzersetzung von Salzen 48; Zersetzung von Metallcarbonaten durch Wärme 112.
Joulin (M.), Phosphorsäurebestimmung 921.
Junge (A.) und Mitzopulos (K.), Kautschuklöthrohrgebläse 987.
Jungfleisch (E.), Bernsteinsäure 567; Weinsäure 568; Camphersäure 631.

Kachel (E.) und Fittig (R.), Sorbinsäure 605.
Kachler (J.), Campher 497; Pimelinsäure 611; Sulfocamphylsäure 683; siehe Hlasiwetz (H.).
Kade (R.), Dibenzyldisulfosäure 676.
Kämmerer (H.), citracons. Ammonium 580; citronsaure Salze 590; Nachweis von salpetriger Säure im Wasser 905; Trennung der Jodsäure und Ueberjodsäure 913; Nachweis des Bors 929; Trennung des Baryums von Strontium u. Calcium 933; Chromoxyd und Phosphorsäure 937.
Kalkbrunner (H.), Morphin 961.
Kallab (F. V.), Farbstoffe gegen Sonnenlicht 1124.
Kallen (J.), Helenin und Alantcampher 498.
Keates (F. W.) und Odling, Gasbereitung 1096.
Keegan (V. E.), Papierfabrikation aus Holz 1105.
Kekulé (A.), Campher 496; Benzoësäure gegen Sulfocyanate 733; Benzoësäure gegen Ammoniumsulfocyanat 778; siehe Fleischer (A.).
Kekulé (A.) und Bruylants, Cymol 360.
Kekulé (A.) und Fleischer (A.), Carvacrol 430.
Kekulé (A.) und Gibertini (D.), Phenolparasulfonsäure 664.
Kekulé (A.) und Rinne (A.), Allylverbindungen 326.
Kellerbauer (Th.), Specialstahl 1006.
Kempe, siehe Liechti.
Kennedy (G. W.), Solanin in Solanum Lycopersicum 818.
Kenngott (A.), Obsidian 1168.
Kern (C.), Kaliumdarstellung 247.
Keſsler (L.), Stickstoffbestimmung 914.
Kielmeyer (A.), holzsaures Eisen für Zeugdruckereien 1111; Natronaluminat als Beize 1120.
Kiesow (J.), siehe König (J.).
Kinzgett (C. T.), Schwefelnatrium 248.
Kirkaldy (D.), Phosphorbronze 994.
Kirpitschoff (M.), Pulsirpumpe 985.
Kitchin (A.), Phosphorsäurebestimmung 921.
Klein (C.), Luteokobaltchlorid 270; Tribenzhydroxylamin 738; Isuretin 746; Benzamid 777.
Kletzinsky (V.), plastische Kohlefilter 1010; Desinfection 1052.
Klimenko (H.), Dichlorpropionsäure 562.
Klingelhöffer (E.), Prüfung der Weinsäure auf Blei 957.
Knösel (Th.), Verarbeitung von Platinrückständen 291.
Knop (A.), Nickelerz, Horbachit, Magnetkies 1147; Petroleum 1202; Stoffwandlungen im Mineralreiche 1207; Quellwasser 1239.
Kobell (F. v.), Constitutionsformeln 1135; Tschermakit 1169; Kjerulfin 1185; Montebrasit, Hebronit 1189.
Koch (L.), siehe Mayer (A.).
Köhler (H.), Nachweis giftiger Alkaloïde 898.
Kölver, Tricarballylsäure, Oxycrotonsäure 570.
König (G. A.), Chloritschiefer, Spinell, Zoïsit, Feldspath, Damourit 1152; Lesleyit, Jefferisit, Chlorit 1153; Willcoxit, Margarit 1154.
König, Sulfoharnstoff 763.
König (J.) und Kiesow (J.), Pflanzenwachs 868.

Koethe, siehe Michaelis.
Kohlrausch (C.), Zucker 967.
Kohlrausch (F.), Wärmeausdehnung des Hartgummis 55; Verhältnifs der beiden specifischen Wärmen 56; elektromotorische Kraft sehr dünner Gasschichten auf Metallplatten 124; elektrochemisches Aequivalent des Silbers 125; Variationsbarometer 988.
Kokscharow (N. v.), Kupfer 1140; Beryll 1172; Malachit nach Atakamit 1205.
Kolb (J.), Säuregehalt der wässerigen Schwefelsäure 205.
Kolbe (H.), Constitution der elementaren Moleküle 11; Aldol 475; isomere Propionsäure 546; Salicylsäure 620.
Kollarits (M.) und Merz (V.), Synthese aromatischer Ketone 482.
Kolver, Dichlorhydrin 825.
Koninck (L. L. de), Mangangranat 1171.
Kopp (E.), Resorcin 422; Brasilin 847; Quecksilberbad 988; Chlorbereitung 1012; Kohle für Zeugdruckereien 1113; Anilinfarben auf der Wiener Weltausstellung 1115.
Koppmayer (M.), Schwefelbestimmung 909.
Koster, Jodkaliumprüfung 932.
Kottal (F.), Epidot 1171.
Krämer (G.), Isobutylaldehyd u. -Alkohol 471.
Kraft (A.), Alkoholbestimmungen 951.
Kraus (C.), herbstliche Färbung der Blätter 842; Zucker 966; Antimonblau 1113.
Kraus (G.), Chlorophyllfarbstoffe 154.
Krause (O.), Magnesia gegen Chlormagnesiumlösung 257.
Krause, Formentrisulfonsäure 647.
Kraut (K.), Dissociation 116 (3).
Krell (G.), Bestimmung des Methylalkohols im käuflichen Holzgeist 951.
Kretzschmar (A.), oxysulfocarbamins. Ammoniak 774.
Kreusler (U.), Stickstoffbestimmung 916.
Kreutzhage, Fütterungsversuche 869.
Krügener, siehe Fittig.
Kubicki (W.), Bitterstoffe im Bier 976.
Kühl (A.), Mehlexplosionen 1067.
Kuhlberg (A.), siehe Beilstein.
Kuhlmann (F.), Verwitterung 1208.
Kulicke, Wiederherstellung verbrannten Stahls 1005; Härten von weichem Eisen 1006.
Kullhem (H. A.), Dinitrohephtylsäure 590.
Kundt (A.), Schallgeschwindigkeit 7.
Kunheim, Schwefelsäurefabrikation 1013.
Kupffer (A.), siehe Beilstein (F.).
Kurbatow (A.), Aethylsulfonsäureäther 648; Sulfopropionsäure 654; Acorus calamus 864.
Kurtz (C. M.), Alaunfabrikation 1022.
Kurz (A.), thermische und mechanische Ausdehnung der Körper 55.

Ladenburg (A.), Pentachlorbenzol 353; Orthosilicoëssigsäure 522; Silicobenzoësäure 523; Aethylenoxyparamidobenzoësäure 780.
Ladenburg (A.) und Demole (E.), Glycolacetochlorhydrin 820.
Lagermark, Aethylenbromjodide 319.
Lagrange (P.), Reinigung von Zuckersäften 1072.
Lalande (de) und Prudhomme, Deacon'scher Chlorbereitungsprocefs 215.
Lallemand (A.), innere Beleuchtung und Fluorescenz 157.
Lamy (F.), Druckfarben mit Naphtylamin 1123.
Lamy, Deacon'scher Chlorbereitungsprocefs 215; Rösten von Pyriten 1013.
Land (W. J.), Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Mineralwässern 904.
Landolph (Fr.), Cymol 367; Mononitrocymole 367.
Landolt (H.), Drehungsvermögen der Weinsäure und ihrer Salze 172.
Lang (V. v.), Circularpolarisation am schwefels. Aethylendiamin 2.
Lange (O.), der Blausäure isomere Verbindung 293; Glycerin in Aceton 823.
Langellé, siehe Ménières.
Lankester (E. R.), Hämoglobin 875.
Larrey, Conservirung von Nahrungsmitteln 1057.
Lasaulx (A. v.), Eruptivgesteine 1214.
Lasaulx (A. v.) und Bettendorff (A.), Ardennit 1181.

Lasne (H.), Aspirator 985.
Laspeyres (H.), Krystallwasser, Constitutionswasser, Halhydratwasser 1185; Quarz 1149; Lithiophorit 1161; Hygrophilit 1177; Maxit 1200.
Lafswitz (K.), Capillarität 27.
Latham (B.), Abfälle 1051.
Latschinoff (P.), Oxydiphenyl 487; Diphenylsulfosäuren 680.
Laube (G. C.), Eis 1160; Granitsyenit 1210; Quellwasser 1247.
Laujorrois, Anilinfarben zum Conserviren u. Desinficiren 1058.
Lauth (Ch.), Methylanilin 692; Färben von Wolle mit Anilingrün 1116; Färben mit Anilinschwarz 1119.
Lauth (Ch.) und Baubigny, Anilingrün 1115.
Laval (C. G. de), Wolframverbindungen 284.
Laval, Blei gegen Wasser 277.
Lechatelier, Phosphorsäuregehalt der Steinkohlenasche 229.
Leclerc (A.), siehe Forguignon.
Lecoq de Boisbaudran, Bänderspectrum der Borsäure 149; Spectrum der Erbinerde 150; Spectren mittels des Inductionsfunkens 151; Spectrum zwischen Bleielektroden, des Goldchlorids, von Thalliumsalzen, des kohlens. Lithions 152.
Ledebur (A.), Gasentwicklung aus flüssigem Roheisen 995.
Ledieu (A.), Thermodynamik, Reibung, Stofs 51.
Lee, siehe Stearn.
Leeds (A. R.), Chlorbestimmung 910; Pulverisirapparat 988; Augit 1162; Anthophyllit 1163; Feldspath, Gymnit 1166; Ekebergit, Wernerit 1169; Lesleyit 1179; Pyrosklerit 1179; Talk nach Pektolith 1204.
Lefort (J.), Quecksilberjodür 288; Belladonnablätter 857.
Lefort, Brunnenwasser 186.
Lefranc, Atractylsäure 846.
Leger (M.), Kirschlorbeerwasser 855.
Lehmann, Fleischmehl 1057.
Leighton (A.), Abwässer 1051.
Leist (A.), siehe Engler (C.).
Lemoine (G.), Chlorbereitung 1011; Magnesiumcarbonatgewinnung 1022.
Leppert (W.), siehe Nencki (M.).
Lesemann (Lydia), bei der Darstellung von Methylanilin entstehende Nitrilbase 703.
Leube (O.), Fleischextract 1054.
Levallois (H. A.), stahlartige Legirungen 1006.
Ley (N.), Circularpolarisation der Amylalkohole 175; optisch activer Amylalkohol 336.
Lieben (A.), Aufbau der Alkohole 305; Gährungscapronsäure 587.
Lieben (A.) und Paterno (E.), trockene Destillation des ameisens. Kalks 526.
Lieben (A.) und Rossi (A.), Normalbutylverbindungen 331; Valeriansäureäthyläther, normaler 572; Capronsäuren 587; Tributylamin 690.
Liebermann (C.), Cörulignon 504; Rosanilin 719.
Liebermann (C.) und Dittler (A.), Monosubstitutionsproducte des Naphtalins 385; Pentabromresorcin 423; Naphtalinderivate 715.
Liebig (J. v.), Fleischextract 1053.
Liebig (M.), Sauerstoffbestimmung 899.
Liechti (L. P.) und Kempe (B.), Chloride des Molybdäns 284.
Lielegg (A.), Chromalaun 269.
Lillard (B.), Mohn 853.
Limpricht (H.), Schleimsäure, Pyroschleimsäure 598.
Lincke (E.), Resorcin 422; Diphenol 438; Phenolparasulfosäure 665.
Linnemann (E.), Trimethylcarbinoldarstellung 332; Aceton 480; Acrylsäure 563.
Linnemann (E.) und Zotta (V. v.), trockene Destillation des ameisens. Kalks 526.
Lippmann (G.), Capillaritätsconstante u. elektrische Polarisation 120.
Ljubavin (N.), Valeral-Ammoniak 475; Valeritrin 691.
Lobanoff, Jodphenole 412.
Lockyer (J. N.), Abhängigkeit des Spectrums chemischer Verbindungen von denjenigen der Bestandtheile 152; quantitative Spectralanalyse von Legirungen 153; Zustand der Elemente in den Atmosphären der Sonne und anderer Sterne 153.
Löfsner (L.), Schwefelcyankalium 295.
Loew (O.), Wirkung des Sonnenlichts auf schweflige Säure 164.

Löwe (J.), Sumachgerbsäure 640; Catechusäure 640; Quercetin 884; Bestimmung des Blei's in schwefelhaltigen Erzen 940; Gasentwicklungsapparat 984.
Lohse (O.), Spectrum des Lichts explodirender Schiefsbaumwolle 151.
Loiseau (E. F.), Kohlenklein 1091.
Loiseau, Traubenzucker 965.
Lorin (M.), Ameisensäure 526; Oxalsäure 540; Oxalsäureäther 541.
Lorin, Methylamin 687.
Lorscheid (J.), Rothfärbung von Bleiweifs 1025.
Losanitsch (S. M.), Phenylsenföl 784.
Lossen (W.), Hydroxylaminderivate 737.
Lossen (W.) und Schifferdecker (P.), Isuretin 746.
Lotz, Azobenzoësäuren 728.
Loughridge (R. H.), Trennung des Kali's von Natronsalzen 930.
Louguinine (B.), Bildungswärme von Alkaliacetaten 106; Umsetzungswärme von Chloriden fetter Säuren 106.
Louvet, Sauerstoffbeleuchtung 1099.
Luca (S. de), Stalagmiten 1224.
Lucius, Alizarin 1122.
Luck (E.), Schiefspulver 931; Anthracen 957.
Ludwig (E.), Glimmer 1173; Königin, Brochantit 1199; Atakamit 1201.
Ludwig (H.), Igasursäure 857.
Lullin, Wirkung des elektrischen Funkens 131.
Lund (K.), Feuergefährlichkeit der rauchenden Salpetersäure 1015.
Lunge (G.), Chlorbestimmung 910; Schwefelsäurefabrikation 1013; Sodafabrikation 1018.
Luvini, Oberflächenzähigkeit der Flüssigkeiten 26.
Luynes (V. de), Glasthränen 13.
Lymann (J. B.), Strychnin 964.
Lyte (F. M.), Trennung von Thonerde u. Eisenoxyd 934.

Macalpine (Th.), siehe Fittig (R.).
Macivor (R. W. Emerson), Phosphorantimon 229.
Macnamara (F. N.), Milch 876; Fettgehalt der Milch 974.
Mäder (H.), Schiefer 1224.
Märcker (M.), Phosphorsäurebestimmung 919, 921.
Märcker (M.) und Abesser (O.), Stickstoffbestimmung 916.
Maikopar, Phenol 406; Dinitrophenoläther 415.
Maisch (J. M.), Monobròmcampher 499.
Maisch, Quecksilberäthylchlorür 515.
Majert (W.), siehe Hübner (H.).
Mallard (E.), Temperaturbegriff 52; Kieselsäure gegen Alkalicarbonate 243.
Mallet (J. W.), Bournonit 1147; Novaculit 1150; Obsidian 1168; Atakamit 1202.
Maly (R.), versuchte Parabansäuresynthese 751; Glycolylsulfoharnstoff 765, 767; Harnsäurebestimmung 980.
Maly (R.) und Donath (J.), Kalkphosphat, Knochen 872.
Manassein (W.), Zuckerbestimmung im Urin 978.
Mangon (H.), Düngerfabrikation 1047.
Manitz, siehe Salomon (F.).
Marais, Blei gegen Wasser 277.
Marangoni, Oberflächenzähigkeit der Flüssigkeiten 25.
Marchand (E.), chemische Intensität des Sonnenlichts 162.
Marignac (C.), Löslichkeit und übersättigte Lösungen von Calciumsulfat 44; Fluorberylliumverbindungen 259; Atomgewicht des Lanthans 263.
Markownikoff (W.), Dichlorhydrin 824; Dimethylmalonsäure 579; Diäthoxalsäureäther 589.
Martel, siehe Cumin.
Martenson (J. F.), Darstellung von Sauerstoff für medicinische Zwecke 183; übermangansaures Zink 274.
Martini (H.), Salzen der Butter 1059.
Martius (C. A.), siehe Hofmann (A. W.).
Maschke (O.), Molybdänsäure 891, 943.
Maskelyne (N. St.), Phosphorkrystalle 221; Quarz 1149; siehe Flight.
Mathias, siehe Michaelis.
Matthiessen und Hockin, Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten 27.
Mathieu (E.) und Urbain (V.), Hühnereiweifs 839; Milch 876.
Maudet, Parenchym der Pflanzen 844.

Maumené, unvollständige Verbrennung 181.
Mauthner (J.), Neurin 880.
Maw (G.), Atlas und Marocco 1209.
Maxwell (J. C.), Moleküle 4.
May (W. C.), Trennung des Blei's vom Kupfer 941.
Mayençon und Bergeret, Nachweis von Quecksilber im Harn 945.
Mayer (A. M.), Wirkungen des Magnetisirens 133.
Mayer (A.), Wellendolomit 1228.
Mayer (A.) und Koch (L.), Aufnahme von Ammoniak durch Pflanzen 1044.
Mazzara (G.), siehe Paterno (E.).
Mehu (C.), arsen- u. schwefelfreies Wismuth 284; weins. Eisenoxydul 669; citrons. Eisenoxydul 570.
Meilly (F.), Aconsäure 586.
Meisinger (E.), Porphyrgestein 1213.
Meister, Alizarin 1122.
Melliès (J.), Synthese des Wassers 179.
Melsens, Absorption von Gasen durch Kohle und Verflüssigung derselben 23; Chlorwasserstoffsynthese 182; Darstellung von schwefliger Säure 203; Sulfurylchlorid 209; Eis aus Wein 1079; alkoholische Flüssigkeiten bei niederer Temperatur 1079.
Mendelejeff (D.), Cersalze 262; Pulsirpumpe 985.
Mène (Ch.), Phosphatanalyse 922.
Méneville (G.), Seidenraupenkrankheit 1107.
Ménières und Langellé, lactophosphors. Kalk 561.
Mensbrugghe (G. van der), übersättigte Lösungen 42, 43.
Mentschutkin (N.), parabans. Salze 752.
Merck (G.), Eisessig 955.
Merget, Lichtbilder 1129.
Merrick (J. M.), Soleil'sches Saccharimeter 176; Eiweiß 839; Bestimmung von Kupfer, Nickel u. s. w. auf elektrolytischem Wege 940; Gerbsäurebestimmung 971; Stickstoffbestimmungsapparat 985; Brunnenwasser 1247.
Mertens (K. H.), Zucker 965.
Merz (V.) und Weith (W.), Unterschied zwischen Kalium und Natrium 179, zwischen den Elementen der Phosphorgruppe gegenüber den Halogenen 180; Bromwasserstoffsynthese 180; grüne Färbung der Alkoholflamme durch Borsäure 180; Ueberwindung chemischer Affinität durch mechanische Kräfte 181; Natriumäthylat 314; Diphenylamin, Triphenylamin 704.
Mers (V.), siehe Kollarits (M.); siehe Grucarevic (S.).
Messel (R.), Chlorbestimmung 910.
Meunier (St.), Kalkstein 1192; Meteoriten 1248, 1249.
Meunier-Dollfus (Ch.), siehe Scheurer-Kestner (A.).
Meyer (A. M.), akustisches Pyrometer 54.
Meyer (C.), Hausenblase 883.
Meyer (E. v.), Quellengase 1235.
Meyer (J.), Ammoniak gegen Quecksilberdämpfe 287.
Meyer (Lothar), Systematik der anorganischen Chemie 11; Bestimmung des Siedepunkts für jeden Druck unter einer Atmosphäre 32; Atomgewicht des Molybdäns 287; Druckregulator 984.
Meyer (O. E.), Reibung der Gase 16, 17.
Meyer (O. E.) und Springmühl (F.), Reibung der Gase 16.
Meyer (V.), Bildung der Aethylnitrolsäure 304; Constitution der Benzolkörper 348; Chloral 469; Isomerie in der Benzoëreihe 618.
Meyer (V.) und Haffter (H.), Chloralhydratbestimmung 954.
Meyer (V.) und Michler (W.), Diazoxybenzoësäure 729.
Meyer (V.) und Stüber (O.), Dibromanilin 693; Tribromanilin 695.
Meyer (V.) und Wurster (C.), Nitroverbindungen der Fettreihe 302; Chlorjodäthylen 319; Diphenylmethan 374; Chlorkohlensäuremethyläther 530.
Meyer, siehe Agnellet.
Michaelis (A.), Polythionsäuren 211; Phosphenylchlorid 826.
Michaelis (A.) und Koethe (G.), schwefligs. Natron und schweflige Säure gegen Jodblei 204.
Michaelis (A.) und Mathias (C.), Schwefeloxytetrachlorid 202.
Michaelis (A.) und Schifferdecker (O.), Dissociation des Vierfach-Chlorschwefels 114; Vierfach-Chlorschwefel 199; Schwefeloxytetrachlorid 200.

Michler (W.), siehe Meyer (V.).
Millardet, Chlorophyll 155.
Milne (J. M.), Kohlebestimmung 926.
Mitscherlich (A.), Elementaranalyse organischer Körper 948; Quecksilberluftpumpe 988.
Mitzopulos (K.), siehe Junge (A.).
Mixter (W. G.) und Dana (E. S.), specifische Wärmen von Silicium, Zirkonium und Bor 58.
Möhl (H.), Tridymit 1150; Basalt 1222; Buchonit 1223.
Mohr (F.), Eisensalz 266; Essigsäurebereitung 533; Lackmustinctur 889; Reagenspapier 890; Sauerstoffbestimmung 900; Härtebestimmung des Wassers 902; Bestimmung der schwefligen Säure 909; Jodabscheidung 912; Phosphorsäurebestimmung 921; Kaliumbestimmung 930; Magnesiafällung 933; Bleiglanzzersetzung 940; Zucker 966; Eudiometer 984; Vorrichtung zum Binden lästiger Gase 984; Filtrirpapier 986; Weingeistlampe 987; Platintiegel 988; schwedisches Filtrirpapier 1106.
Moncel (Th. du), diëlektrischer Zustand 118; Impulsion des Quecksilbers 126; Salz für Sandbatterien 128.
Mondesir (P. de), Dichtigkeitsmaximum des Wassers 28.
Moolens (van der), Frictionssiegellack 1105.
Morawski (T.), Monochloritamalsäure 585; isomere Citronsäure 593.
Morell (Aug.), Weingeistfirnifs 1108.
Morgan (W.), Ultramarin 1023.
Morley (E. M.), Filtrirapparat 986.
Morton (H.), Fluorescenz und Absorptionsspectren des Thallens 158, der Uransalze 158, 160.
Moschini (L.) und Sestini (F.), Wein 1078.
Mosler, Cinder 1091.
Mofs (J.), Ammonium 867.
Moutier (J.), innere Arbeit bei Gasen 14; Zusammendrückung von Flüssigkeiten 24; Lösungswärme der Salze 93; Transformationswärme, Dämpfe 110.
Muck (F.), Steinkohlen 1089.
Müller (Alex.), Chromatismus von Eisenchloridlösungen 39; Käseanalyse 975.
Müller (Arm.), Türkischrothfärberei 1110.
Müller (H.), Monochlorphenol und Nitroderivate 407; Metachloramidonitrophenol 781; Triticin 832.
Müller (J.), Chromsäureelemente 129; Kaffeesurrogate 973; Harnsteine aus Cystin 985; Wasserfilter poröser Kohle 986; Stempelfarbe 1129.
Müller (K.), Fütterungsversuche 869.
Müller (M.), Monochlorschwefelsäure 207.
Müller (Max), Oxymethansulfonsäure 649; Oxypropansulfonsäure 651.
Müller (N. J. C.), Lichtwirkung bei Pflanzen 168.
Müller (O.), Mandelsäure 625.
Müller (W.), Volumänderung bei festen chemischen Verbindungen 13; Athmung der Frösche 871.
Müller-Pack, siehe Jarosson.
Muenke (R.), Universalstativ 985.
Müntz (A.), Zuckerarten der Schwämme 829.
Mulder (E.), Aldehyde u. Aceton gegen trisulfocarbons. u. sulfocarbamins. Ammoniak 461; Silbercarbodiimid 740; Silberharnstoff 747; Diglycolamidosäurediuramid 748; Isoharnsäure 753; Harnsäurederivate 754; dialurs. Harnstoff 754; Alluransäure 754.
Munroë (C. E.), Filter 986.
Mure und Clamond, Thermokette 129.
Murphey (M.), Butter 1059.
Muschamp, explosible Substanz aus Holz 1031.
Muschketow (J.), Wolynit 1210.
Mussa (L.), Agrikulturchemie 1042.
Myers (J.), Dissociation des rothen Quecksilberoxyds 110; Schwefelkalium gegen Salze 244.
Mylius (C. und E.), Cascarillin 862.
Mylius (E.), Kohlensäure- und Sulfokohlensäurederivate des Isobutylalkohols 527; Caryophyllinsäure 613; Caryophyllin 862.

Nahmmacher, Dichlorhydrin, Dijodhydrin 325.
Nakh, Patentkreide 1021.
Nasse, Stickstoffgehalt der Eiweifskörper 836.
Naumann (Alex.), Lehrweise der theoretischen Chemie 3; Einflufs der

Temperatur auf die chemische Wärmeentwicklung 65; Dissociation 116 (3).
Nencki (M.), Sulfoharnstoff 764.
Nencki (M.) und Leppert (W.), Acetylpersulfocyansäure 296; Acetylharnstoff 747.
Neubauer (C.), Harnstoffbestimmung 979; Weinconservirung 1078.
Neubauer und Canstein (v.), Rebthränenflüssigkeit 848.
Neumann (C.), Gasbewegung 15.
Nicholson (E. C.), Anilinroth 1115.
Niederstadt (B.), Braunkohlen 1084.
Niedlig, Polirwachs 1104.
Niedzwiedzki (J.), Banater Eruptivgesteine 1218; Basalt 1222.
Nies (F.), Titaneisen 1183.
Nitsche (Fr.), Glycerin 323.
Noblet, Gufsstahl 1004.
Nördlinger (H.), Gold 1139.
Nordenskjöld (A. E.), schwärzlicher Staub 1250.
Norton (W. A.), dynamische Theorie der Wärme 51.
Nowak (J.), Stickstoffbestimmung 916; Harnstoffbestimmung 978; siehe Seegen (J.).

Odling, Ozon 189; siehe Keats (F. W.).
Oeberg (P. W.), Enkrit 1217.
Oglialoro (A.), siehe Paternò (E.).
Okulitsch, siehe Werigo.
Oltmanns (Fr.), dialysirtes Eisenoxyd als Beize 1111.
Oppenheim (A.), Cymol 367.
Oppenheim und Czarnomsky (v.), Benzamid gegen Quecksilberoxyd 779.
Orlowsky, Tereben 373.
Oster (J. B.), Schmierseife 956.
Osterland (C.) und Wagner (P.), Vesuvasche 1224.
Ostermayer (E.), siehe Fittig (R.).
Ott (Ad.), Kochofenschlacken zu Cementbereitung 1033; Feuerfestigkeit von Bausteinen 1036; präservirtes Fleisch 1056; Lüften des Mostes 1077.
Ottmer (E. J.), Struvit 1188.
Oudemans (A. C. jr.), Einflufs optisch und chemisch inactiver Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen 169; Drehungsvermögen der Weinsäure und ihrer Salze 173; Podocarpinsäure 427, 641; Chininhydrat 808.
Packer (G. S.), Kohlenstoffbestimmung im Gufseisen 928.
Pagliari (J.), Petroleum 1093.
Pahl (C. N.), pyrophosphorsaure Salze 229.
Palm, Trennung des Silbernitrats vom Kupfernitrat 946.
Papasogli (G.), Naphtalindisulfit 714.
Pape (C.), optische Constanten des Kupfervitriols 137.
Papillon (F.), Knochen 872; Fäulnifserreger im Organismus 884; explosive Substanzen 1026; siehe Rabuteau.
Paquet, Thymol als Desinfectionsmittel 886.
Parry (J.), Eisenoxyd gegen Kohle 263.
Pasteur, Braumethode 1077.
Paterna (A.), feuerfeste Thone 1036, 1176.
Paternò (E.), siehe Lieben (A.).
Paternò (E.) und Fileti (M.), Anthracen 391; Benzylphenol 439.
Paternò (E.) und Mazzara (G.), Monochloracetal 463.
Paternò (E.) und Oglialoro (A.), Chloral gegen Schwefelwasserstoff 464; Terephtalsäure 619.
Patterson (T. L.), Kohlebestimmung 925.
Paul (C.), Verzinnen, Verkupfern, Versilbern 1007.
Paul, Photolithographie 1131.
Pauly (C.), Chlorbenzylsulfid 400.
Payard, goldhaltiges Glas 1042.
Paykull (S. R.), Zirkonverbindungen 263.
Peale (A. C.), Opal 1150.
Pechmann (v.), Benzylsulfonsäurechlorid 676.
Peckham (S. P.), Asphalt 1096.
Peitzsch (B.) und Salomon (F.), geschwefelter Allophansäureäther 750.
Peligot (E.), Aufnahme von Alkalisalzen bei Pflanzen 840.
Pellet (H.), Spectronatrometer 147; Platinsalze gegen Wasserstoff 291; Stickstoffbestimmung 916; siehe Champion (P.).
Peloggio, Jodreaction 912.
Pelouze (E.) und Audouin (P.), Leuchtgasreinigung 1098.
Percy (J.), Eisenoxyd und Kalk 268; Argentan 995.

Perier (L.), Opiumextract 853.
Perkin (W. H.), Diacetylalizarin 447; Anthraflavinsäure 449; Anthrapurpurin 450.
Perret (E.), Propylamin 687.
Perret, Rösten von Pyriten 1018.
Peschechonow, Gährungswidrigkeit des Thymols 886.
Petersen (P.) und Soxhlet (F.), Knorpel 872.
Petersen (Th.), Constitution der Benzolkörper 348; Chlorphenol 407; Chlordinitrophenol 408; Dichlornitrophenol 409; Chinonkörper 500; Poonahlit, Scolexit 1176; Andesin 1167; Titaneisen 1183; Osteolith 1187; Hydrotachylyt, Tachylyt 1221.
Petersson (O.), selens. Salze 214; Selensäurebestimmung 910.
Petit (A.), Rohrzuckervorkommen 832.
Petrieff (W.), Aethylcrotonsäure 607.
Petriew (H.), Oxydationsproducte des Azobenzols 723; Azoderivate von Nitrotoluol 724.
Petriquin, siehe Chevalier.
Pettenkofer (M. v.), Verbreitung von Gasen 14; Nahrungs- und Genufsmittel 875; Fleischextract 1054.
Pfaundler (L.), Einfluſs der Temperatur auf die chemische Wärmeentwicklung 65.
Pfeffer (W.), Wirkung der verschiedenen Spectralfarben auf die Kohlensäurezerlegung der Pflanzen 167.
Pfeifer, Dichlorbenzoësäure 620.
Pfeiffer (O.), Hippursäureausscheidung 870.
Pfeilsticker (A.), Festigkeit der Materie 4.
Pfleger, Wiederbelebung der Knochenkohle 1074.
Pflüger (E.), Oxydationswirkung 872.
Philippi (O.) und Tollens (B.), Dibrompropionsäure 549.
Phillips (Fr. C.), Chromeisenstein 987.
Phillips (J. A.), Quellwasser 1243.
Phillips (S. E.), Citronsäure 590; Amygdalin 835.
Phipson (J. L.), Benzoësäure, Salicylsäure 619.
Phipson (L.), Cyangehalt von Brom 216.
Phipson (T. L.), Mononitroanthracen 393; Anthracenamin 718; Phenolcyanin 722.
Piccard (J.), Pappelknospen 861.
Pichler (A.), Spinell 1161; Sphen 1181.
Picot, Natriumsilicat 1020.
Pierlot, starke constante Kette 128.
Pierre (Js.), Siedepunkt der schwefligen Säure 203; Alkoholometrie 1080.
Pierre (J.) und Puchot (E.), Brechungsindices isomerer zusammengesetzter Aether 136; Circularpolarisation von Amylalkoholderivaten 174; Propion-, Butter- und Valeriansäure aus Gährungsalkoholen 548.
Piesse (Ch. H.), Schwefelbestimmung 909; Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen 927.
Pike (W. A.), siehe Biedermann (R.).
Pike (W. H.), Homologe der Oxalursäure 761; Benzoylsulfoharnstoff 768.
Pile (W.), Scalenaräometer 29.
Pinner (A.), Dichlorallylenderivate 329.
Pisani (F.), Arit, Breithauptit 1144; Jeffersonit 1161; Dewalquit 1181; Lanarkit 1198.
Piuggari, Bestimmung von Ammoniak, Stickstoff und Salpetersäure 917.
Plascuda und Zincke (Th.), Benzyltoluol 374; β-Benzoylbenzoësäure 689.
Plateau (J.), Oberflächenzähigkeit der Flüssigkeiten 25.
Platz (Ph.), Rothliegendes, Buntsandstein, Röth 1226; Dolomit 1228.
Pocklington (H.), Chlorophyll 156; Canthariden 882.
Polacci (E.), Jodsäurenachweis 912.
Popoff (A.), gewöhnlicher Amylalkohol 335; Oxydation von Ketonen 495.
Pošepný (F.), Röhrenerz, Bleiglanz 1146; Blei- und Galmeilagerstätten 1209.
Post (J.), Mononitrophenol 414; Nitro- u. Amidophenolsulfosäuren 666; siehe Hübner (H.).
Pott (R.), siehe Ritthausen (H.).
Prazmowski, Modification des Soleil'schen Saccharimeters 175.
Preibisch (R.), Nitromethan 310; Nitrocarbol 736.
Preis (C.), Wiederbelebung der Knochenkohle 1074.
Preis, Brunnenwasser 1242.

Prescott (B.), glasige Phosphorsäure 229.
Pribram (R.), Bürettengestell, Gasbrenner 985.
Price (Th.), Priceït 1196.
Priwoznik (E.), Sulfurete gegen Kupfer 246; Einwirkung von schwefelwasserstoffreichem Mineralwasser auf ein eisernes Rohr 264.
Procter (H. R.), Spectroskope 146.
Prud'homme (M.), Rosolsäure 419; siehe Lalande.
Prunier (L.), Aethylacetylen 333; Petroleumdämpfe gegen Hitze 347.
Prunier, Polymere des Propylens 320.
Pryor (A.), Bier aus Runkelrüben 1075.
Puchot, siehe Pierre.
Purgold (Th. v.), Isäthion- u. Chlorisäthionsäure 648, Chlorschwefelsäureäther 649.
Purper, Benzoësäure gegen Ammoniumsulfocyanat 778.
Puscher (C.), Fuchsin in Fruchtsäften 959; Schmalzöl, Schmalzbutter 1071; Thonerdeseife 1103; regenerirbares Durchzeichenpapier 1107.
Pusirewsky (P.), Nefediewit 1178.

Quincke (G.), Flüssigkeitsschichten auf der Oberfläche fester Körper 26.
Quinquaud, Athmung der Fische 871; Hämoglobin 982.

Raab (L.), Kartoffeln 849.
Rabuteau, Wirkung von Thee und Kaffee 877; Harnstoff 877.
Rabuteau und Ducoudray (L.), Thierorganismus gegen Chlorcalcium 883.
Rabuteau und Papillon (F.), Flüssigkeiten von Fischen u. Crustaceen 882.
Radau (R.), Sprengmittel 1030.
Radenowitsch, Bildung von Wasserstoffsuperoxyd 188.
Radziszewski (Br.), Structur der aromatischen Verbindungen 348; Phenylbromäthyl, Styrolbromid 358; Stilben 375; neuer Kohlenwasserstoff 380; Desoxybenzoïn 478; Parabenzoyltoluol 488.
Rammelsberg (C.), Nichtabsorption des Ozons durch Wasser 191; Phosphorwasserstoff 221; Einwirkung von phosphoriger und unterphosphoriger Säure und ihrer Salze auf andere Salze 225; Graphitarten 239; Cersalze 261; Graphit 1137; Staurolith 1172.
Ramsay (W.), Phosphorantimon 229.
Ransom (W. H.), Wärme zum Desinficiren 1053.
Raoult (F. M.), Absorption des Ammoniaks durch Salzlösungen 33; elektrochemisches Verhalten einiger Metalle 125; siehe Divers.
Rasenack (P.), Steinkohlentheeröl 384.
Rath (G. vom), Jordanit 1147; Augit, Hornblende 1162; Plagioklas 1167; Schwefel 1136; Leucit 1170; Mejonit 1170; Epidot 1171; Glimmer 1173; Chalkomorphit 1178; Mikrosommit 1182; Arcanit 1196; Labrador in Hornblendeandesiten 1221.
Rathke (B.), Chlorschwefelkohlenstoffe 307; Formentrisulfonsäure 642; Amide 769.
Rathke (B.) und Schäfer (P.), Benzamid u. Amidobenzoësäure gegen Sulfocarbonylchlorid 771.
Reboul (E.), Propylenchloride 321.
Recknagel (G.), Temperaturmaafs 52.
Reeb (E.), stearins. Natron 615.
Reichardt (E.), Beschaffenheit von gutem Trinkwasser 183; Schädlichkeit kupferner Röhren für Wasserleitungen 275; antike Bronze 276; Oxalsäure 890; Wasseranalyse 907; Trennung von Phosphorsäure u. Uranoxyd 924; Molybdänrückstände 924; Fleischextract 983; Apparat zur Gasbestimmung 984; Färbung von Wurst durch Anilinfarben 1054; Quellwasser 1237, 1245.
Reichenbach (R. v.), Holzverkohlung 1088.
Reimann, Bittersalz für Färben 1121.
Reimer (A.), Gerberei 1064.
Reinmann, Erkennung von Schwefelsäure in schwefels. Thonerde 934.
Reinsch (H.), Aufnahme von Aschenbestandtheilen 1045.
Remsen (J.), Sulfobenzoësäuren 677; Sulfosalicylsäure 678; Parasulfaminbenzoësäure 779.
Rénard (A.), Olivenöl 956; siehe Houzeau.

Renault (B.), Zinkphosphide 274; Cadmiumphosphide 276; Silbersalze gegen Wasserstoff 289, 1026.
Renesse (J. J. van), Pastinaca sativa 866.
Rennard (C.), Pulsirpumpe 985.
Rennard (E.), Nachweis von Blausäure 951.
Retschy (H.), siehe Hübner (H.).
Reynolds (J.), Lichtwirkung auf Jodsilber 164.
Reynolds (O.), Condensation einer Mischung von Luft und Dampf auf kalten Flächen 19.
Reytt (C.), Rothgiltig 1147.
Rhien (F.), Prüfung von ätherischen Oelen 972.
Riban (J.), Tereben 370.
Rice (Ch.), Oelsäure 616.
Rich (S. W.), Ammoniakbestimmung 918; Schleusenwässer 1051.
Riche (A.), Legirungen 243.
Richter (O.), Typo-Nucleus-Theorie 12.
Richter (Th.), Arsenkupfer 1144.
Richter (V. v.), Tereben 374; Nitrophenol 415; Benzoësäure gegen ameisens. Natron, Isomerie in der Benzoëreihe 617, 619; metatoluyls. Baryum 624.
Rieckher, Chlorentwicklung 215; Eisenpräparate 267; Wismuthpräparate 284; citronsaures Eisen 594; Chininum ferro-citricum 808; Honig 1066.
Riffard (E.), Zucker 964.
Rigg (A.), Energie der Imponderabilien 51.
Rinne (A.), Allylcyanid u. Aethylalkohol 328; Aethylallylamin, Diäthylallylamin 680; siehe Kekulé.
Risler (Ch.), siehe Schützenberger (P.).
Ritthausen (H.), Wickensamen 850; Stickstoffbestimmung 915.
Ritthausen (H.) und Pott (R.), Verbindungen der Eiweifskörper mit Kupferoxyd 839.
Roberts (E.), explosive Substanzen 1026.
Roberts (W. C.), quantitative Spectralanalyse von Legirungen 158; Bestimmung von Gold und Goldlegirungen und von Silberlegirungen 947.
Roche, siehe Bajault (F.).
Rochussen und Daelen, Roheisen in Stahl 1003.
Rode (C. N.), Kjerulfin 1185.
Roderburg (Fr.), Phenol 406; Thiocymol 432.
Röhrig (E.) und Haas (R.), Eisenerze, Eisenspath 1194.
Römer (F.), Mineralvorkommnisse der Sierra Morena 1209; Meteorit 1250.
Römer (H.), Derivate des normalen Propylalkohols 526.
Röntgen (W. C.), Verhältnifs der beiden specifischen Wärmen 56.
Röfsler (C.), Indiumalaune 275.
Röfsler (F. A.), künstliche Steine 1035.
Roger (E.), Capillarität 26.
Rollmann (W.), Kork 844.
Rommier (A.), Dinitroxylol 357; Dinitrocymol 368.
Rood (C. N.), Spectroskop 146.
Roos (P. F.), siehe Hübner (H.).
Rosenblatt (Th.), Alkoholgehalt von Tincturen 952.
Rosenbusch (H.), Tachylyt 1221.
Rofs (W. A.), Löthrohranalyse 892; Syepoorit, Jeypoorit 1143.
Rofsbach (M. J.), Eiweifskörper, Hämoglobin 883.
Rossi (A.), siehe Lieben (A.).
Rotermund, Hydroxylaminderivate 737.
Rother (R.), Lactophosphate 560; Eiweifs und Stärke 828; Senegawurzel 858.
Roussel (V.), Titansäure 942; Vanadin 944.
Roux (E.), Wirkung von Thee und Kaffee 877.
Roux (F. P. le), Spectral-Illuminator 147.
Roux und Sarrau, Dynamit 1028; Verbrennung explosiver Substanzen 1028.
Rowland (H. A.), Nordlichtspectrum 151.
Ruckert, Azobenzoësäuren, Azophenylen 728.
Rüdorff (Fr.), Löslichkeit von Salzgemischen 35.
Rüdorff, Ammoniakbestimmung 917.
Rügheimer (L.), Zimmtalkohol gegen Wasserstoff 359, Allylbenzoldibromid 360; normaler Phenylpropylalkohol 899.

Rümpler (A.), Superphosphatanalyse 923.
Ruhlemann, Barometer 988.
Rumpf (J.), Pennin 1179; Dolomit 1192; Magnesit, Pinolit 1193.
Russell (W. J.), Krappfarben 1122.

Saco, Agaricus foetens 864.
Safarik, Brunnnenwasser 1242.
Sale, Wirkung des Lichts auf den elektrischen Widerstand des Selens 130.
Salet (G.), Spectren der Metalloïde 149.
Salisbury (von), elektrische Lichterscheinung 119.
Salkowski (E.), Taurocarbaminsäure 759; Traubenzucker 967.
Salkowski (H.), Constitution der Benzolkörper 348; Dinitroanisol 415; Dinitranilin, Triamidobenzol 697; Trinitranilin 697; Mononitranisole 697; Isokreatin 741.
Salleron (J.), calorimetrische Pyrometer 53.
Salmi (Fr.), Solanin, Solanidin 962.
Salomon (F.), geschwefelter Chlorkohlensäureäther 530.
Salomon (F.) und Manitz, Xanthogensäureäther 531.
Salvetat, Porcellan 1041.
Sandberger (F.), Spathiopyrit, Speiskobalt 1145; Feldspaththeorie 1165; Titaneisen 1183; Dolerit 1221; Buchonit 1223.
Sanson (A.), Nahrung u. Leistung 1058.
Santos e Silva (J. de), Camphocarbonsäure 632.
Sarrau, siehe Roux.
Sauer (A.), Chlorsilber 290, 946; Schwefelbestimmung 908; Gasentwicklungsapparat 984; Schwefelgehalt von Kohlen 1090.
Saunders (W.), Cannabis indica 858.
Saytzeff (A.), Doppelaldehyd der Bernsteinsäure 475; siehe Wagner (C.).
Saytzeff, siehe Grabowsky.
Schaal (E.), Alizarin als Indicator 890.
Schacht (C.), valerians. Wismuth 572.
Schad (L.), Metatoluidin 708.
Schäfer (P.), Benzamid 771; siehe Rathke.
Schaer (Ed.), Ozonbildung 190.
Schafarik (A.), Silicate mit Chlor oder Fluor 1182.
Schaffgotsch (F. G. v.), Quellwasser 1248.
Schalfejeff, Rautenöl 482.
Scheerer (Th.), Granulite 1210.
Scheerer (Th.) u. Drechsel (E.), Fluorcalcium 251.
Scheibler (C.), Arabinsäure in Zuckerrüben u. Arabinzucker 829; Phosphorwolframsäure gegen organ. Basen 960; Zucker 967; Rübengummi 1071.
Schelhafs (W.), Brocatfarben 1126.
Schenk (O.), Gasspectren 148.
Schenk (R.), Eisenphosphid 267.
Schenk (S. L.), Gallenprobe 977.
Scherler, Schmirgel 1022.
Scheurer-Kestner (A.), Sodafabrikation 1018.
Scheurer-Kestner (A.) und Meunier-Dollfus (Ch.), russische Kohlen 1087.
Schiele (S.), Sauerstoffbeleuchtung 1099.
Schiff (H.), Essigsäure-Trinitrophenoläther 416; Aldehyde gegen Coniin 463; Glyoxal 464; Phloretinsäure 629; Gerbsäure 638; Sulfophloroglucinsäure 685.
Scheffer (G.), Ultramarin 1024.
Schifferdecker (P.), siehe Lossen (W.); siehe Michaelis.
Schlär, Guajakharz 867.
Schlagdenhauffen (F.), Glycerin gegen Schwefelnatrium 323.
Schlesinger (R.), mikroskopische Untersuchung der Gespinnstfasern 1107, der Shoddywolle 1108.
Schlösing (Th.), Bildung und Zersetzung von Nitraten im Boden 1045.
Schlumberger (E.), chlors. Thonerde 260; Beseitigung des Kali aus Druckfarben 1112.
Schmidt (E.), Chrysen 393.
Schmidt (G. A.), Pulsirpumpe 985.
Schmitt (R.) und Bennewitz (P. G.), Orthodichlorazophenol 726.
Schnaufs (J.), Photographie 1130, 1133.
Schneider (R.), Schwefelsalze 195 bis 199.

Schober (J. B.), Werth von Knochenkohle 926.
Schöne (E.), Ozon gegen Wasser 192; Dioxyde von Baryum, Strontium u. Calcium 249.
Schönn, Reagentien auf Wasserstoffhyperoxyd 901.
Scholz (R.), Cohäsion von Flüssigkeiten 26.
Schorlemmer (C.), Chlorkalk 250; Heptan 343; Heptylsäure 609; siehe Dale (R. S.); siehe Grimshaw (H.).
Schott (Ed.), Anbrand beim Eisenguſs 1000.
Schott (Fr.), Selenitmörtel 1034.
Schrauf (A.), Krystallformen 1134; Uranotil 1178; Pseudomalachit 1187; Pharmakolith 1190; Weiſsbleierz 1192; Schröckingerit 1195; Brochantit 1198.
Schreder (J.), Colophonium 629.
Schröder (H.), Volumconstitution der festen Körper 13.
Schröder (J.), Pflanzen gegen schweflige Säure 1043.
Schröder (N.), vulkanische Bausteine 1035.
Schuchardt (Th.), Natriumdisulfit als Antichlor 1110.
Schützenberger (P.), Verbindungen von Aethyläther mit Brom 318.
Schützenberger (P.) und Lalande (de), Färben mit Indigo 1114.
Schützenberger (P.) und Risler (Ch.), Sauerstoff gegen hydroschwefligs. Natron 204; Blut 874; Sauerstoffbestimmung im Blut und Wasser 981.
Schultz (G.), Benzoldämpfe 352; Diphenyl 374; Paradiphenylbenzol 382; Paradiphenylcarbonsäure 635.
Schulze (C. F.), Cubebensäure 863.
Schulze (E.), Wollfett 881.
Schunck (E.), Methylalizarin 446.
Schuttleworth (E. B.), Pfeffermünzöl 867, 972.
Schweikert, Wassergehalt im Glycerin 1063.
Sebor (Fr.), Verkohlung von Knochen 1072; Zucker aus Melasse 1075.
Secchi (A.), Eisenspectrum 150; Spectrum des elektrischen Kohlenlichts 150.
Seegen (J.) und Nowak (J.), Stickstoffbestimmung 915.
Seelhorst (G.), künstliche Phosphore 160.
Seger (H.), Farbe der Ziegelsteine 1039; Glasur auf Thongeschirr 1040.
Sell (Eug.), Aethylsenföl gegen Chlor 738.
Selldén (H.), Pepsin 880.
Selmi (F.), Zerstörung organ. Substanzen bei gerichtlichen Untersuchungen, Nachweis von Phosphor 898.
Senfleben (H.), präservirtes Fleisch 1055.
Senhofer (C.), Phenoltrisulfosäure 669; siehe Barth (L.).
Sesemann (L.), benzylirte Essigsäure 637.
Sestini, siehe Cannizzaro.
Sestini (F.), siehe Moschini (L.).
Setschenow, Absorption der Kohlensäure durch Salzlösungen 242.
Sharples (S. P.), Cäsium 248; Magnus'sches Salz 292.
Shepard (Ch. U.), Superphosphate 257; Phosphorit 1186.
Shuttleworth (E. B.), Reinigung von Chloroform 307.
Sie (G. dal), Wein 1079; Gummiröhren 1103.
Siebel (E.), Fabrikation von Ammoniaksalzen 1021.
Siegfried, siehe Garman.
Siemens (L. W.), elektrisches Pyrometer 53.
Siemens (R.), Essigschwefelsäure 658.
Sigel (O.), Arnica montana 865.
Silber (F. M.), Silberlicht 1101.
Silliman (B.), Diamant 1136; Wismuthglanz, Auripigment, Realgar 1146; Enargit 1148; Kieselkupfer 1175; Molybdänblei 1184; Boronatrocalcit 1196; Priceït 1196; Bleivitriol 1197; Meteoreisen 1251.
Silva (R. D.), siehe Friedel (C.).
Silvestri (O.), Schwefelkrystalle 194.
Simmonds (P. L.), Stärkearten 1068.
Simon (E.), Extractionsapparat 987.
Sintenis, siehe Zincke.
Sipöcz (L.), Jordanit 1147; Bustamit 1162.
Sire (G.), Silberprobe 946.
Skey (W.), Entwickelung von Schwefelwasserstoff 194; Schwefelwasserstoff bei der Elektrolyse von verd. Schwefelsäure 204; Schwefelcyankalium 295; Karakin 860; Lackmuspapier 891.
Smith (A. H.), Arsengehalt der Pyrite in den Producten der Sodafabrikation

1014; Reinigung der Schwefelsäure von Arsen 1014; Schwefelsäurefabrikation 1015.
Smith (A. P.), Cigarrenasche 850.
Smith (J. L.), Meteoriten 1248; Chladnit und Enstatit 1249; Meteoreisen 1251.
Smith (L.), schwefels. Alkalien in Kohlensäure 931; Korund 1160; Andesin 1166; Zoïsit 1171; Chlorit 1179.
Smith (P.), Bier aus Runkelrüben 1075.
Smith (R.), Gold 1140.
Smith (Willoughby), Wirkung des Lichts auf den elektrischen Widerstand des Selens 130.
Smyth (G. A.), Dimethylanilinsulfosäure 664.
Sonnenschein (F. L.), Blutnachweis 980.
Sonstadt (E.), Kaliumsulfat 248; Jodstärke 828; Calciumjodat 1052; Jodsäurenachweis 912.
Sorby (H. C.), Chlorophyllfarbstoffe 157.
Soret, ultraviolette Spectren 154.
Southworth (M. S.), gechlorte Toluchinone aus Kresol 502.
Spence, Alaunfabrikation 1023.
Spiefs (E.), Quellwasser 1238.
Spiller (J.), magnetisches Eisenoxyd 265; Aethylanilin 703.
Sprengel (H.), Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten 27; Wasserluftpumpe 985; Dampfbad 987; Pyknometer 988; neue Explosivkörper 1031.
Spring (W.), Polythionsäuren 210.
Springmühl (F.), vgl. Meyer (O. E.).
Squibb (E. R.), citronsaures Wismuthammoniak 594; Aloë 855; Aconitum 856; Colatorium 988.
Städel (W.), Aethylidenchlorid gegen Chlor 320; Ketone 493.
Stamm (A.), Werthbestimmung der Anilinfarbstoffe 959.
Stammer (C.), Knochenkohle 1072.
Stanford (C. C.), Stickstoff 217.
Stanford (G. C. C.), Desinfection 1052.
Stearn (C. H.) und Lee (G. H.), Gasspectren 148.
Stefan (J.), Verdampfung von Flüssigkeiten 19.
Stein (W.), Leuchten der Leuchtgasflammen 134; Farbstoffe 1124.
Steinberg (J.), Blutbestimmung 980.
Stelzner (A.), Columbit 1184; Triplit 1185; Linarit 1200; Chlorsilber nach Silber 1205; Sandstein nach Steinsalz 1206; argentinische Republik 1209; Granulite 1213; körnige Kalke 1227.
Stenhouse (J.), Trinitroorcinderivate 713.
Stingl (J.), Graphit, Graphitsäure 240; Kohlebestimmung 926; Kesselstein 1009.
Stohmann (F.), Thierernährung 868.
Stolba (F.), Verbrennung des Eisens 181; Moldauwasser 187; Reduction von Tellursäure und seleniger Säure 214; Befreiung des Chlors von Salzsäure 215; Kohlensäurestrom 241; Kieselflufssäure 260; Kupfervitriol 276; Abscheidung von Thallium aus dem Flugstaube der Schwefelsäurefabriken 282; Zinnkrystalle 282; Rothnickelkies mit Weifsnickelkies 1145; Aluminit 1200; Kalke, Dolomite 1227; Moldauwasser 1233; Brunnenwasser 1242.
Strakosch (J.), Dinitrostilben 376; Nitro- und Amidobenzylamin 710; Nitroamidostilben, Diamidostilben 718.
Streng (A.), Porphyrite 1213.
Streng (A.) und Zöppritz (K.), Basaltvulkan 1221.
Strover (G. A.), Mineralien 1136.
Struve (H.), Bildung von Wasserstoffsuperoxyd 188; Kohlensäure gegen Eisenoxydulsalz 267; Blut 874; Entdeckung von Blausäure und einiger Alkaloïde 950.
Stüber (O.), siehe Meyer (V.).
Sundell (A. F.), elektromotorische und thermoëlektrische Kräfte einiger Metalllegirungen im Contact mit Kupfer 121.
Swarts (Th.), isomere Pyrocitronsäuren 579; Dérivate der Pyrocitronsäuren 582.
Symes (C.), Pepsin 880.
Symons (R.) und Zincke (Th.), Desoxybenzoïn 479; Benzilsäure 636.
Szabo (J.), Feldspathe 1165.
Szily (C.), Thermodynamik 51.

Tamm (H.), Mangangewinnung 995.
Tanner (A. E.), Jodkaliumprüfung 932.

Tappeiner (H.), Cholsäureäthyläther 879.
Tawildarow (N.), gebromtes Aethylbromid 313; Methylguanidin 687.
Terne (Br.), Ammoniaksalzfabrikation 1021.
Terreil (A.), Kermes 283.
Theegarten (A.), Dichloraceton 479; Chlorbromaceton 479.
Thénard (P.), Sauerstoffbestimmung im Wasserstoffhyperoxyd 901.
Thénard (P.) und Thénard (A.), chemische Wirkungen des diëlektrischen Zustands 118, 119.
Thomsen (J.), Constitution der gelösten Wasserstoffsäuren 41; Einflufs der Temperatur auf die Wärmeentwicklung bei chemischen Vorgängen auf nassem Weg 64; Wärmeentwicklung beim Lösen in Wasser 66; Wärmeentwicklung beim Mischen von Salpetersäure mit Wasser 73; Wärmewirkungen verschiedener Oxydations- und Reductionsmittel 98; Neutralisationswärme der Ueberjodsäure 100; Affinität des Sauerstoffs zu Metalloïden 108; gemeinschaftliche Affinitätsconstante 109; Grundsätze der Thermochemie 109; Ueberjodsäure 217.
Thomson (W.), Grenzzustand 114.
Thorel und Fabre, Färben von Kautschuk 1127.
Thorey (E.), äpfels. Eisen 568.
Thorn (W.), Oxalsäuregewinnung 1016.
Thorpe (T. E.), Salpeter-, Chlor- und Jodsäurebestimmung 913.
Thumbach, Spargeln 849.
Tiemann (F.), Härtebestimmung des Wassers 901; Schwefelsäurebestimmung 903; Salpetersäurebestimmung 905.
Tilden, Jodnachweis 912.
Timiraeseff, Kohlensäurezerlegung in Pflanzen 168.
Töpler (A.), Anwendung der Luftreibung bei Mefsinstrumenten 18.
Tollens (B.), Allyl- und Acrylderivate 327; Dibrompropionsäure 546; Stärke 828; Schwefelnachweis 908.
Tollens (B.), siehe Wagner (R.); Philippi (O.).
Tollens (B.) und Caspary (W.), Acrylsäure 547.
Tollens (B.) und Grote (v.), Säure aus Zucker 577.
Tollens (B.) und Wagner (R.), Parabansäurehydrat 751.
Tomlinson (Ch.), Bewegungen des Camphers und gewisser Flüssigkeiten auf der Wasseroberfläche 26; Gasentwicklung aus Lösungen 33; übersättigte Lösungen 44.
Tommasi (D.), Naphtylacetamin 717; Chloracetylharnstoff 747; siehe Froté (Ch.).
Tommasi (D.) und David (H.), Essigsäure-Trinitrophenoläther 415.
Tommasi (D.) und Quesneville (G.), Acetylid 534.
Tommasi (M. C.), Phenylchloracetamin u. Toluylchloracetamin 699.
Topsoë (H.) und Christiansen (C.), optische Constanten einiger Reihen isomorpher Substanzen 138.
Tresca (A.), Bronzen 993.
Treutlen (H.), Talg 1060; Holzconservirung 1105.
Tribe, Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten 27; siehe Gladstone.
Tromenec (de), Pulversorten 1026.
Troost (L.) und Hautefeuille (P.), Auflösung von Gasen in Eisen 996; Umwandlung isomerer und allotropischer Körper 49.
Trouvé, Daniell'sches Element 129.
Truchot (P.), Ammoniakgehalt der Luft 218; Kohlensäuregehalt der Luft 241.
Tscherbatschew (A.), übersättigte Lösungen von Natriumsulfat 42.
Tschermak (G.), Sylvin 1201; Malachit nach Atakamit 1205; Diallag 1214.
Tschirvinsky, Monoxyazobenzol 724.
Tungel (E.), Kupferlasur 1194.
Tunner (P.), Hochofenschlacken zu Bauzwecken 1035.
Tunner (V.), Schmiedeeisen oder Stahl direct aus Erzen 1001.
Tupoleff, Aethylmalonsäure 578.
Tyson (S. T.), Bleivitriol 1197.

Uchatius, Phosphorbronze 993.
Ulex (G. L.), Phosphorsäurebestimmung 921.
Ullik (F.), Kaolin 1175; Sphärosiderit 1194.

Ulrich (G. H. F.), siehe **Gregory** (T. F.).
Untchj (G.), Basalt 1222.
Urbain (V.), siehe **Mathieu** (E.).
Urech (F.), Cyanderivate des Acetaldehyds 459; Aceton 480; Lacturaminsäure, Lactylharnstoff 757; siehe **Wislicenus** (J.).

Valson (C. A.), Lichtbrechungsvermögen der metallischen u. der metalloïdischen Radicale 135.
Verryken, Zerstörung organischer Stoffe bei der gerichtlichen Analyse 896.
Versemann (F.), Anilinschwarz 1118; Anthracen 1122.
Vidal (L.), polychrome Photographie 1132.
Videky (L.), Asphalt 1096.
Vierordt (K.), Werthbestimmung der entfärbenden Kohle 1073.
Vincent (C. W.), Schwefel 1136.
Violette (H.), Platinschmelzofen 291.
Viollette (Ch.), übersättigte Lösungen 42, 43; Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen in dem aus Zink und verd. Säure dargestellten Wasserstoff 182; Chlorkaliumverbindung des Rohrzuckers 831; Rübenrohzucker 1074.
Vivien, Alkalinität von Zuckersäften 968.
Vogel (A.), Lichtwirkung von Blättern 167; Arsengehalt grüner Briefumschläge 232; Bleilegirung 276; Bleigehalt von rothen Oblaten 277; Chromgehalt von Platin u. Platinerzen 291; Stärke 829; Chlorkalkbestimmung mittels arseniger Säure 912; Trennung des Wismuths vom Blei 941; Kreide 1192.
Vogel (H.), Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers 165; Lichtwirkung auf Haloïdsalze des Silbers 166; Laterna magica 988; Silberhaloïdsalze 1129.
Vogel, Milch 875.
Vogelgesang, Gesteinsanalysen 1208; Gneifs 1209; Porphyre 1213; Diorit 1217; schiefriger Thon 1226; Wellendolomit 1228.
Vohl (H.), Seifen 1062; Zinkoxyd u. Thonerde im Brod 1067.
Voit (C.), Leim als Nahrungsmittel 1066.
Volger, Galvanoplastik 1007.
Volhard (J.), Glycolylsulfoharnstoff 766.
Voller (A.), Einfluſs der Erwärmung auf die elektromotorische Kraft 12.
Vollmar (M.), Leuchtgasreinigung 1097.
Vrba (K.), Tridymit 1150; siehe **Zepharovich** (V. v.).
Vrij (J. E. de), Alkaloïdgehalt der Chinarinden 786, 787, 960.

Wackenroder (B.), Apparat zur Kohlensäurebestimmung 984.
Wagner (C.) und **Saytzeff** (A.), Amylalkohol, Diäthylcarbinol 336.
Wagner (P.), siehe **Osterland** (C.).
Wagner (R.), Sodafabrikation 1018.
Wagner (R.), siehe **Tollens** (B.).
Wagner (R.) und **Tollens** (B.), Diallyl 340; Allylbenzol 359; Monobromacrylsäure 548.
Wahl (W. H.), Kohlenabfälle 1091.
Wait (C. E.), Bournonit 1147; Novaculit 1150.
Walker (J. Fr.) und **Zincke** (Th.), Bromnitrobenzol 355; Nitrophenol 414.
Wallace, Trona 1194; Seewasser 1232.
Wallach (O.), Chloral 466.
Wallach (O.) und **Boehringer** (A.), Crotonchloral 468.
Waller (E.), Theerfarben 1114.
Waltenhofen (A. v.), Wirkung des elektrischen Funkens 131.
Walter (A.), Molekularmechanik 9.
Walz (J.), Beinschwarz 926; Oele 956.
Wanklyn (A.), Destillation von Ammoniak mit Wasser 217; Ammoniakbestimmung 917.
Wanklyn (J. A.), Theorie der fractionirten Destillation 31; Reinigen von Trinkwasser durch poröse Filter 183; Thee 852; Prüfung von Mehl und Brod 975; Desinfection 1051; Butter 1059.
Wanstrat (R.), Salicylanilid 700; Thioamide gegen Jod 775.
Ward (C. S.), Schwefelarsen 235.
Warner (G. J.), Chlorzinkdoppelsalze 273.
Warner (J.), Schwefelsäure gegen Wasserstoff 205.
Warrington (R.), Tricalciumphosphat 253.

Wartha (V.), Zuckerbestimmung in vergohrenen Weinen 968; Wein 1079; Kaffeextract 1082; Constitution der Silicate 1135.
Watts (W. M.), Spectrum der Bessemerflamme 150.
Wawrinsky (R. A.), Befreiung des Silbers von Kupfer 290.
Wayne (F. S.), Baumwollenstaude 859.
Weddige (A.), Derivate des Cyankohlensäureäthers 529; aromatische Nitrile gegen Kaliumsulfhydrat 732.
Week (E. J.), Erigeron canadense 866.
Weinhold (A. F.), pyrometrische Methoden 52; Dissociation von Chlorcalciumammoniak und von Calciumcarbonat 113.
Weinhold (A.), Giftheber 987.
Weisbach (A.), Arsenkupfer 1144; Uranotil 1178.
Weise (K. v.), Bleiweifsfabrikation 1025.
Weiske (H.), Assimilation von phosphors. Kalk 870; Hippursäureausscheidung 870.
Weifs (E.), Quarzkrystalle 1149; Zeolithe 1176.
Weifs (G.), siehe Hübner (H.).
Weifskopf (P.), Heifswassertrichter 986; Polirgold 1041.
Weith (W.), Synthese aromatischer Säuren 616; aromatische Senföle und Cyanüre 735; Diphenylsulfoharnstoff in Diphenylcyanamid 768; Sulfocarbnaphtalid 769; Amide gegen Alkoholate 777; siehe Merz.
Welkow (A.), Beryllium-Platinchlorid 258.
Weppen (H.), Veratrum album, Jervasäure 856.
Werigo (A.), Azobenzid 724.
Werigo und Okulitsch, Chloranhydrid der Glycerinsäure 550.
Werigo und Werner, Glycerinsäurechloranhydrid 552.
Werner, Prüfung von Perubalsam 973; siehe Werigo.
Weselsky (P.), Jodsubstitutionsproducte von Oxybenzoësäure 621; Alorcinsäure 626.
Westermann, Brocatfarben auf Tapeten 1126.
Weyrich (R.), Thee 852; Kaffee 853; Caffeïn 964.
Wibel (F.), Gold 1139; Faserquarz 1149; Kalkuranglimmer 1188; Kupferlasur 1194; Schwerspath 1197; Faserquarz 1203; Meerwasser 1231.
Wibel (F.) und Zacharias (E.), Kalkfällung durch Laichkraut 843.
Wibel (K.), Gold 1139.
Wiborgh (J.), Dinasziegeln 1038.
Widmann (O.), ammoniakalische Silberverbindungen 290.
Wiedemann (G.), Dissociation 116, (3).
Wildt (E.), Hippursäureausscheidung 870.
Wiley (H. W.), Filtrirapparat 986.
Williams (F. H.), Wasserstoff gegen Kohlenstoff 241; beim Auflösen von Gufseisen in Säuren entstehende Producte 299.
Williams (F. R.), Quecksilberjodür 288.
Williams (Gr.), Rubin, Saphir 1151; Smaragd 1172.
Williams (W. C.), Terebinsäure 607.
Williams (W. M.), Thee 852.
Williams, Benzoësäure gegen Sulfocyanate 733.
Wills (T.), Leuchtgas 1096.
Wilson (A. S.), Kartoffeln 849; Thee 851; Kohlebestimmung 925.
Winkelmann (A.), specifische Wärme von Flüssigkeitsgemischen und Mischungswärme 58; spec. Wärme von Salzlösungen und Auflösungswärme von Salzen 61; Wärmeverhältnisse beim Auflösen gemischter Salze 85.
Winkler (Cl.), Aluminium 995; Uranosphärit 1160; Uranotil 1178; Kupferuranglimmer, Kalkuranglimmer 1188; Walpurgin, Trögerit, Zeunerit, Uranospinit 1190.
Wislicenus (J.), isomere Milchsäuren: Hydacrylsäure 553, Fleischmilchsäuren 555, Aethylenmilchsäure 559; Acrylsäure 563; benzoës. Natron 618; Hydantoïnsäure 759; Chlorbereitung 1012.
Wislicenus (J.) und Urech (F.), Aethylmalonsäure 577.
Witt (O.), Naphtoësäure 641.
Wittstein (C.), Zinnkapseln 288; Goldpurpur 291.
Wittstein (G. C.), Ammoniaknachweis 917; Chromgelbprüfung 939; Wein 1079.
Wöhler (F.), Meteoreisen 1252.
Wolff (E. v.), Wasserculturen von Hafer 1042.
Wolff, Fütterungsversuche 869.

Wolkow (A.), Isocrotyläther 570.
Wolters (W.), Erkennung von unterchloriger Säure 911.
Wood (Ch.), Granulirung von Roheisen 1000.
Wood (F. L.), Arsenbestimmung 925.
Woodward (C. J.), Gasentwicklungsapparat 984.
Wreden (F.), Hexahydroïsoxylol 358; Mesocamphersäure 631; Campher 496.
Wright (C. R. A.), Atomtheorie 4; Cymole 365; Terpene des Muscatnufsöls und Pomeranzenöls 369; Codeïn- und Morphinabkömmlinge 810; Muscatnufsöl 864; Orangenschalenöl 864.
Wroblevsky (E.), Toluolderivate 355.
Wüllner (A.), Spectren der Gase in Geifsler'schen Röhren 148.
Wurster (C.), Dibrombenzol 354; Tribrombenzol 355; Bromnitrobenzol 355; Dibromaniline 695; Bromnitroamidobenzol 696; Knallsäure 731; siehe Meyer (V.).
Wurtz (Ad.), Dampfdichte des Phosphorpentachlorids 18; Aldol 473.
Wurtz (F.), Harnsäure 753.
Wurtz (H.), Flufswasser 1235.

Yeates (H.), Grove'sche Batterie 129.
Young (C. A.), Spectroteleskop 146.
Young (J.), Destillation von Mineralölen 1093.
Yvon (P.), Quecksilberjodür 287.
Yvon, Harnstoffbestimmung 979.

Zacharias (E.), siehe Wibel (F.).
Zaleski (K.), Anthracen 391.
Zavaglia (S.), Verdampfapparat 967.
Zellner (A.), grüne Schiefer 1226.
Zenger (Ch. V.), Spectroskop 146.
Zepharovich (V. v.), Mineralien Oesterreichs 1135; Atakamit 1201.
Zepharovich (V. v.) und Vrba (K.), Kalkspath 1192.
Zincke (Th.), Einwirkung von Zink auf Gemische von aromatischen Haloïdverbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen 349; Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Benzol 382; siehe Plascuda; Symons (R.); Walker.
Zincke (Th.) und Sintenis (Fr.), Bromnitrobenzol 355; Dibrombenzol 355.
Zinin (N.), Benzoïn 478.
Zinno (S.), Jodarsensäure 232.
Zinoffsky (O.), Emetin, Aconitin, Nicotin 963.
Zöppritz (K.), siehe Streng (A.).
Zorn (W.), Alkaloïde der Chinarinden gegen Salzsäure 798.
Zotta (V. v.), siehe Linnemann (E.).
Zulkowsky (C.), Extractionsapparat 986.
Zuntz, Blut 874.

Sachregister.

Aeq.	bedeutet	Aequivalent.	Nachw.	bedeutet	Nachweisung.
Anal.	"	Analyse.	Prüf.	"	Prüfung.
Anw.	"	Anwendung.	Pseudom.	"	Pseudomorphose.
Atomw.	"	Atomwärme.	Scheid.	"	Scheidung
Best.	"	Bestimmung.	Schmelzp.	"	Schmelzpunkt.
Bestandth.	"	Bestandtheil.	Siedep.	"	Siedepunkt.
Bild.	"	Bildung.	Spannkr.	"	Spannkraft.
chem.	"	chemisch.	sp. G.	"	specifisches Gewicht.
Const.	"	Constitution.	sp. V.	"	specifisches Volum.
Dampfd.	"	Dampfdichte.	sp. W.	"	specifische Wärme.
Darst.	"	Darstellung.	therm.	"	thermisch.
Eig.	"	Eigenschaften.	Umwandl.	"	Umwandlung.
Einw.	"	Einwirkung.	Untersch.	"	Unterscheidung.
Erf.	"	Erfindung.	Unters.	"	Untersuchung.
Erk.	"	Erkennung.	Verb.	"	Verbindung.
Erstp.	"	Erstarrungspunkt.	Verh.	"	Verhalten.
Gewg.	"	Gewinnung.	volumetr.	"	volumetrisch.
Krystallf.	"	Krystallform.	Vork.	"	Vorkommen.
lat. Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Wirk.	"	Wirkung.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.	Zers.	"	Zersetzung.
Lösl.	"	Löslichkeit.	Zus.	"	Zusammensetzung.

Die einzeln aufgezählten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders, die Haloidverbindungen organischer Radicale bei letzteren.

Abfälle : Verwerthung städtischer 1049 bis 1051.
Absinthol : Vork., Eig., Verh. 497; Vork. 866.
Absintholcymol : Darst., Eig., Verh. 865.
Absorption : Wärmeentwicklung bei der Verdichtung der Gase durch feste Körper 22; Apsorption von Gasen durch Holzkohle und Verflüssigung derselben 23; von Ammoniak durch Salzlösungen 33; der Kohlensäure durch Salzlösungen 242.
Acenaphten : Verh. 348; Darst., Eig. 389; Verh., Const. 390.
Acetal : Bild. 313; Verh. 351
Acetaldehyd : Cyanderivate 459; Verh. 462.
Acetamid : Bild. 297; Verh. gegen Phenol 405; Verh. 745.
Acetenylbenzol : Bild. 359.
Acetochlorhydrose : Verh. 333.
Acetocinnamon : Bild., Eig., Verh. 491.
Aceton : Bild. 298, 301, 323; Verh. gegen trisulfocarbons. u. sulfocarbamins. Ammoniak 461; Vork. 471; Verh. 480, 481.
Acetone : Siedepunkte gechlorter 30.

Acetonitril : Einw. auf Chloral 469 ; gechlorte 730.
Acetonitrose : Darst., Eig., Verh. 833.
Acetophenon : Verh. 489 ; Pinakon desselben 491.
Acetophenonin : Bild., Eig., salzs. Salz, Nitroacetophenonin 490.
Acetylchlorid : Ums.-wärme 106 ; Verh. gegen Zink 534.
Acetyldiphenylamin : Bild., Eig. 704.
Acetylditolylamin : Bild., Eig. 710.
Acetylennaphtalin : Bild., Eig., Verh. Pikrinsäureverb. 348.
Acetylharnstoff : Bild. 747.
Acetylid : Bild., Eig. 534.
Acetylpersulfocyansäure : Darst., Eig., Verh., Kupfersalz, Bild. 296, 297.
Acetylpodocarpinsäure : Bild., Eig. 646.
Aconitin : physiolog. Wirk. 814 ; Wirk. 898 ; Best. 963.
Aconitsäure : Bild., Darst., Eig. 596.
Aconitum : Eig. 856.
Aconsäure : Bild., Eig. 584, 586 ; Salze, Aether 586 ; Verh. 587 ; Const. 585, 587.
Acorus calamus : Eig. u. Bestandth. des Oels 864.
Acroleïn : Const. 555 ; Verh. 651.
Acroleïnsulfonsäure : Bild. 652.
Acrylderivate : Const. 327.
Acrylsäure : Const. 327 ; Salze, Aether 547 ; Eig., Verh. 548 ; Const. 550, 555 ; Umwandl. in Glycerinjodpropionsäure 563, in Propionsäure 563 ; Oxydation 564 ; Bild. 580.
Adipinsäure : Bild. 600.
Aepfel : Aufbewahrung 1082.
Aepfelsäure : Const., Verh. 13.
Aepfels. Eisen : Darst., Zus., Prüf. 568.
Aether : Verdampfung 19 ; Absorption durch Kohle 23 ; Verb. mit Titanchlorid 515.
Aether, zusammengesetzte : Cohäsion und Capillarität 26 ; Bild. 525.
Aetherglycolsäure : Bild. 318.
Aetherschwefels. Baryt : Lösungswärme 68.
Aethoxals. Kalium : Verh. 565.
Aethylacetylen : Verh. 333 ; Bild. 334.
Aethyläther : Verb. mit Brom 318.
Aethylaldehydschwefligs. Salze : Darst., Eig., Verh. 456.
Aethylalizarin : Darst. 447.
Aethylalkohol : Absorption durch Kohle 23 ; sp. W. 59 ; sp. G. 59 ; Bild. 300 ; Verh. gegen Ozon 314 ; Verb. mit Allylcyanid 328 ; Best. 951 ; Prüf. auf Fuselöl 952 ; Dichte 1081 ; Vork. im Brod 1067.
Aethylallylamin : Darst., Eig., Salze 689.
Aethylamyl : Darst., Eig., Verh. 345.
Aethylanilin : Darst. 703, 704.
Aethylbenzolalkohol, secundärer : Bild., Eig. 491.
Aethylbromid : Verh. gegen Brom 313.
Aethylbromopodocarpinsäure : Darst., Eig. 646.
Aethylchlorid : Reibungscoëfficient 17 ; Absorption durch Holzkohle und Verflüssigung 23 ; Verh. gegen Schwefelsäureanhydrid 648.
Aethylcrotonsäure : Bild., Verh. 589 ; Verh., Const. 607.
Aethylcrotonsäureäther : Bild. 589.
Aethylen : Molekulargewicht und Schallgeschwindigkeit 9 ; Siedep. und Molekularvolume der Chlorderivate 10 ; Reibungscoëfficient 17 ; Verh. einer Mischung mit Phosphorwasserstoff gegen elektrische Ausströmung 119 ; Oxydation 300 ; Verh. 300 ; Umwandl. in Aethylalkohol 300 ; Darst. 318 ; Verh. 319.
Aethylenbromid : Darst., 318 ; Bild., Eig. 347 ; Verh. 824.
Aethylenbromjodide : isomere 319 ; Darst. 319 ; Eig., Verh. 320.
Aethylenchlorid : Verh. 301.
Aethylendiacetyldiphenyldiamin : Bild., Eig. 698.
Aethylendiamin, schwefels. : Circularpolarisation 2.
Aethylendibenzoyldiphenyldiamin : Bild., Eig. 698.
Aethylendiphenyldiamin : Darst., Verh. 698.
Aethylendisulfosäure : Bild., Salze, Eig. 303.
Aethylenditoluyldiamin : Bild., Eig. 698.
Aethylenglycol : Bild. 301.
Aethylenmilchsäure, Hydacrylsäure : Const. 327 ; Darst. 559 ; Vork., Salze, Eig., Verh. 560.
Aethylenoxyd : Bild. 301.
Aethylenoxyparamidobenzoësäure : Darst., Eig., Salze, Verh. 780.
Aethylenprotocatechusäure : Salze, Aether, Verh. 627 ; Chlorid, Dichlorsäure 628.

Aethylglycerin : Cyanchlorhydrin desselben 325.
Aethylglycolsäure-Nitril : Darst., Eig., Dampfd., Verh. 732.
Aethylidenchlorid : Verh. gegen Chlor 320; Verh. gegen schwefligs. Natron 457, 459.
Aethylkohlens. Kalium : Bild. 565.
Aethylmalonsäure : Bild., Eig. 577; Verh., Salze 578.
Aethylnitrolsäure : Bild., Eig. 304; Krystallf., Eig., Verh. 305.
Aethyloxysulfobenzid : Bild., Eig., Verh. 672.
Aethylphenylketon, Propiophenon : Bild., Eig., Derivate 492.
Aethylphosphin : Bild. 824.
Aethylpropylbutylphosphin : Bild., Eig. 823.
Aethylsenföl : Verh. 733; Bild. 770.
Aethylsulfhydrat : Verb. mit Titanchlorid 516.
Aethylsulfid : Verb. mit Titanchlorid 516.
Aethylsulfonsäureäther : Bild., Eig. 648.
Aethylwasserstoff, Aethan : Siedepunkte und Molekularvolume der Chlorderivate 10; Siedepunkte der Chlorderivate 29.
Affinität : von Sauerstoff zu Metalloïden 108, 109; gemeinschaftliche Affinitätsconstante 109; Ueberwindung durch mechanische Kräfte 181.
Agaricus fasciculatus : Bestandth. 863.
Agaricus foetens : Zus. 864.
Agricolit : Vork., Zus., Eig. 1165.
Ailanthus malabarica : Bestandth. 859.
Alakreatin : Darst., Eig., Verh. 742; Zers. 743.
Alakreatinin : Darst., Eig., Verb. 742.
Alanin : Verh. 741.
Alantcampher : Vork., Eig., Verh. 499.
Alantwurzel : Bitterstoff derselben 498.
Alaun : Nachw. 975; Fabrikation 1022; Vork. im Brod 1068; Bild. 1112; siehe schwefels. Thonerde-Kali.
Alaun, gemischter : opt. Eig. 139.
Alaune : gemischte der Schwefelsäure und Selensäure 218; Aluminiumalaune und Chromalaune der Selensäure 214.
Albit : Vork., Krystallf., Zus. 1166.
Albumin : Zers. 835; Zus. 836 bis 839; Fabrikation aus Eisen 1057.
Albumin, Blut- : Eisengehalt 874.
Albuminate : Best. des Stickstoffs 915.
Aldehyd : Bild. 313.
Aldehydammoniak : Verh. gegen Wasserstoff 460.
Aldehyde : Verb. mit aromat. Kohlenwasserstoffen 350; Verh. gegen trisulfocarbons. u. sulfocarbamins. Ammoniak 461; Einw. auf Coniin 463.
Aldehyde, polymere aus Valeral und aus Oenanthol : Eig., Verh. 476.
Aldehydschwefligs. Salze : Unters. 456.
Aldol : Darst., Verh., Const. 473 bis 475.
Aldolchlorhydrin : Bild. 475.
Algodonit : Vork., Zus. 1144.
Alizarin : Anw. 890; Darst. von künstlichem 1122; Fabrikation 1115.
Alkaliblau : 1117.
Alkaliblutalbuminat : Zus. 836 bis 839.
Alkalicarbonate : Verh. gegen Kieselsäure 243.
Alkalieieralbuminat : Zus. 836 bis 839.
Alkalien : Aufbewahrung 243; Best. in organ. Stoffen 950.
Alkalien, salpeters. : Werthbest. 931.
Alkalimetrie : Ausführung bei Nacht 889.
Alkalinität : Best. bei Zuckersäften 968.
Alkalisalze : Einw. auf Metallsalze 48; Beziehungen der Lösungswärmen zwischen salpeters. u. schwefels. 70, zwischen salpeters. u. den Chloriden 70.
Alkaloïde : stickstofffreie aber sauerstoffhaltige Abkömmlinge 809; des Opiums 810; Vork. 843; Erk. 950; Verh. 960; Best. in Chinarinden 960; Nachw. im Bier 977.
Alkaloïde, der Chinarinden : Vork. 786; Best. 787; Unters. 788; Verh. 798.
Alkaloïde, giftige : Nachw. 898.
Alkohol : Best. 829; Erk. 972; Verh. alkoholhaltiger Flüssigkeiten beim starken Abkühlen 1079; siehe Aethylalkohol u. s. w.
Alkohol-Benzin-Mischungen : Mischungswärme 60.
Alkohole : Aufbau 305, 306; Verb. mit aromatischen Kohlenwasserstoffen 350.
Alkoholometrie : Unsicherheit 1080.
Alkohol-Schwefelkohlenstoff-Mischungen : Mischungswärme 60.
Alkohol-Wasser-Mischungen : sp. W. und Mischungswärme 60, 61.
Allanit : Vork. 1173.
Allantoïn : Oxydation 752.
Allantoxansäure : Bild., Darst. 752; Verh., Salze 753.

Allophansäureäther : Bild., Eig. 535; Darst., Eig., Verh. 749.
Allophansäureäther, geschwefelter : Darst., Eig., Verh. 750.
Allophans. Propyl : Bild., Eig. 749.
Allotropie : Umwandl. allotropischer Körper 49.
Alloxan : Bild. 753; Reduction 754.
Alloxansilber : 754.
Alloxantin : Verh. 754.
Alluransäure : Bild., Eig. 754; Verh., Salze 755.
Allylalkohol : Eig., Verh. 326; Const. 327, 555; Verh. 651.
Allylalkoholbromür : Const. 327.
Allylalkoholchlorür : Bild. 327; Eig., Verh. 328.
Allylbenzol : Bild., Eig. 359, 360; Verh. 360.
Allylbenzoldibromid : Bild., Eig. 360.
Allylchlorür : Verh. 327.
Allylcyanid : Eig., Verh. 326; Verb. mit Aethylalkohol 328.
Allylen : Bild. 580, 581.
Allylendichlorid : Bild. 328; Eig., Verh. 329.
Allylentetrachlorid : Bild., Eig. 329.
Allyljodid : Verh. 326, 824.
Allylverbindungen : Const. 326, 327.
Aloë : Darst. verschiedener Sorten 855.
Alorcinsäure : Eig. 626; Verh., Salze 627.
Altaït : Vork., Zus. 1141, 1143.
Aluminit : Zus. 1200.
Aluminium : Lichtbrechungsvermögen 135; Einw. auf Zinkchlorid 259; Nichteinw. auf Magnesiumchlorid 259; Industrie, Eig., Anw., Löthen 995.
Aluminiumbutyl : Bild., Eig., Verh. 522.
Aluminiumpropyl : Darst., Eig., Verh. 518.
Amarantus Blitum : Bestandtheil 859.
Amblygonit : Krystallf., Zus. 1187.
Ameisensäure : Lösungswärme 76; Verbrennungswärme 107; Bild.-Wärme 107; Bild. 300; Synthese 525; Darst. 526.
Ameisens. Ammoniak : Lösungswärme 77.
Ameisens. Baryt : Lösungswärme 77; Bild.-Wärme 80.
Ameisens. Bleioxyd : Lösungswärme 77; Bild.-Wärme 80.
Ameisens. Kali : Lösungswärme 77; Bild.-Wärme 80.
Ameisens. Kalk : Lösungswärme 77; Bild.-Wärme 80; Producte der trockenen Destillation 526.
Ameisens. Kupferoxyd : Lösungswärme 77; Wärmeentwicklung bei der Hydratbild. 79; Bild.-Wärme 80.
Ameisens. Natron : Lösungswärme 77; Bild.-Wärme 80.
Ameisens. Strontian : Lösungswärme 77; Wärmeentwicklung bei der Hydratbild. 79; Bild.-Wärme 80.
Ameisens. Zink : Lösungswärme 77; Wärmeentwicklung bei der Hydratbild. 79; Bild.-Wärme 80.
Amide : Verh. gegen Phenole 404; Verh. gegen $CSCl_4$ und gegen $CSCl_2$ 769.
Amidoacetnaphtalid : Bild., Salze, Verh. 716.
Amidoanissäure : Verh. 785.
Amidobenzil : Bild., Eig., Salze 714.
Amidobenzoësäure : Verh. 771, 784.
Amidobenzylamin, secundäres : Bild., salzs. 711; Eig. 712.
Amidobenzylamin, tertiäres : Darst., Verh., Eig. 712.
Amidobenzylphenylamin : Darst., salzs., Eig. 713.
Amidodiimidoorcin : Unters. 713.
Amidodinaphtylimid, nitrirtes : Bild. 715.
Amidophenolsulfosäuren : Bild. 666; Eig. 667.
Amidopropiophenon : Bild., Eig. 493.
Amidosäuren : Verh. gegen Harnstoff 761; mit drei Alkoholradicalen 784.
Amidothiobenzamid : Verh. 776.
Amine : Bild. 693; Nichtbild. 745, 777.
Ammelid : Bild. 743.
Ammoniacum : Zus. 867.
Ammoniak : Reibungscoëfficient 17; Absorption durch Holzkohle und Verflüssigung 23; Absorption durch Salzlösungen 33; Lösungswärme 69; Lösungswärme, Verdünnungswärme, Lösl., Molecularvolum der Lösungen 84; Verh. gegen elektrische Ausströmung 119; Synthese 182; Ammoniakgehalt der Luft 186, des Regens 187; Destillation mit Wasser 217; Vork. in der Luft 218; Einw. auf salpeters. Ammoniak 219; Anw. gegen Quecksilberdämpfe 287; Best. 916, 917, 918; Nachw. 917; Aufnahme durch Pflanzen 1044.

Ammoniaksalze : Fabrikation 1021.
Ammonium : Lichtbrechungsvermögen 135.
Ammoniumsalze : Dissociation gelöster 114.
Ammoniumthiuramsulfid : Const. 778.
Amygdalin : Const. 835.
Amygdalinsäure : Formel 835.
Amylaldehyd : Circularpolarisation 174.
Amylalkohol : Circularpolarisation 174, 175; Nachw. im Aethylalkohol 953; Best. des beigemengten Aethylalkohols 953; Dichte 1081.
Amylalkohol, Diäthylcarbinol : Bild. 336.
Amylalkohol, gewöhnlicher : Verh. 835.
Amylalkohol, optisch activer : Abscheid. 334; Siedep. 334; Chlorid 335; Jodide 335; Verh. 336.
Amylalkohol, optisch rechtsdrehender : Darst., Eig. 835.
Amylenbromid : Bild. 347.
Amylene, 2 isomere : Bild., Darst., Eig. 336, 337.
Amyloxysulfobenzid : Bild., Eig., Verh. 672.
Amylphosphin : Darst. 820; Eig., Dampfd. 822; Verh. 825.
Amylphosphinsäure : Darst., Eig. 825.
Amylschwefelsäure : Eig., Baryumsalz 335.
Analyse : qualitative 888; Löthrohranalyse 892; Anal. von Gesteinen 896; gerichtliche Anal. 896; Elementaranal. organischer Körper 948.
Anatas : Vork. 1151.
Andesin : Vork., Zus. 1166, 1167.
Andesit : Vork. 1151; Zus. 1156; Vork., Verh., Zus. 1219, 1220.
Anhydride : Verh. gegen Harnstoff 761.
Anilidoacetamid : Bild. 731.
Anilidoacetonitril : Darst., Eig., Salze, Verh. 781.
Anilin : Verh. gegen Kalium u. Natrium 180; Verh. 349; Erk. 705.
Anilinfarben : Werthbest. 959; als Desinfections- u. Conservationsmittel 1053; Anw. 1054; Fabrikation 1115; Beizung für Färbung mit Anilinfarben 1121.
Anilingrün : Darst. 1116.
Anilinroth : Darst. 1115.
Anilinschwarz : Darst. 1118 bis 1120.
Anishydroxamsäure : Bild., Eig. 787.
Ankerit : sp. G., Vork. 1194.
Anthophyllit : Vork. 1168; Zus. 1164.
Anthracen : Bild. 348; Monographie über Anthracen u. seine Derivate 391; Bild. 391; Synthese 391; Verh. 392; Bild. 488, 623; Const. 501; Best. im Rohanthracen 957; Gewg. 1122.
Anthracenamin : Bild., Eig, Verh. 718.
Anthrachinon : Bild. 349, 375; Verh. 493, 501.
Anthracit : Zus. 1088
Anthraflavinsäure : Zus., Derivate 449.
Anthraflavon : Bild., Darst., Eig. 622; Salze, Verh. 623.
Anthrakoxen : Vork., Abstammung 1202.
Anthrapurpurin, Trioxyanthrachinon : Darst. 450; Eig., Verh., Absorptionsspectrum, Verb. 451.
Antiarin : Wirk. 898.
Antichlor : saures schwefligs. Natron 1110.
Antimon : Nachw. 897; Verh. 924.
Antimonbeschlag : Zus. 1151.
Antimonblau : Darst. 1118.
Apatit : Zus. 1186.
Apokrensäure : Beziehung zur Humussäure 844.
Apomorphin : Zus., Bild. 811; Verh. 813.
Apophyllit : Vork. 1176.
Apparate : Scalenaräometer 29; Thermometer 52; Pyrometer 52 bis 54; Quecksilbercalorimeter 55; Capillarelektrometer 120; constante Elektrocapillarsäulen 120; Spectroskope 146; Spectralilluminator 147; Apparat zur Objectivdarstellung der Metallspectren 147; Apparat zur quantitativen Spectralanalyse von Farbstofflösungen 147; Spectronatrometer 147; Modification des Soleil'schen Saccharimeters 175; Vorrichtung zum Nachweis von Leuchtgas in dem dunklen Theil der Flamme 177; Vermeidung der Explosionen bei Wasserstoffentwicklungsapparaten 181; poröse Filter zur Wasserreinigung 183; Eisenschwammgefäfs zur Trinkwasserreinigung 185; Platinschmelzofen 291; zur Darst. von Aethylenbromid 318; Hydrotimeter 902; Colorimeter 918; zur Best. des Raffinationswerths von Rohzucker 967; verschiedene für verschiedene Zwecke 983 bis 988; Röstöfen für Schwefelkies 1018; Instrument zur Messung der Verbrennungsgeschwindigkeit von Zündern 1030.
Arabinose : Bild. 880.

Aragotit : Eig., Zus. 1202.
Aralia papyrifera : Zus. des Marks 844.
Arcanit : Vork., Krystallf. 1196; Zus. 1197.
Ardennit : Krystallf., Zus. 1181.
Argentan : Ersatz des Nickels durch Mangan 995.
Aricin : Nichtexistenz 798.
Arit : Zus., Vork. 1144.
Arnica montana : Bestandtheile 865.
Aromatische Verbindungen : Einw. von erhitztem Bleioxyd 348; Einw. von Zink auf Gemische von aromatischen Haloïdverb. mit aromatischen Kohlenwasserstoffen 349; Verb. der aromat. Kohlenwasserstoffe mit Aldehyden u. Alkoholen 350.
Arsen : Bild. des metallischen 230, 231; Arsengehalt grüner Briefumschläge 232; Verb. mit Schwefel 233; Einw. auf Butyljodid 522; Nachw. 897; Nachw. neben Antimon 924; Best. 925; Arsen der Pyrite in den Producten der Sodafabriken 1014.
Arseneisensinter : Vork., Zus. 1190.
Arsenglanz : Zus. 1138.
Arsenige Säure : Lösl. der beiden Modificationen 232; Verh. in Lösung 912.
Arsenikwismuth : Vork., Eig., Zus. 1165.
Arseniosiderit : Vork., Zus. 1191.
Arsenkupfer : Vork., Zus., Eig. 1144.
Arsensäure : Jodarsensäure 232.
Arsensäureanhydrid : Bild. 232.
Arsens. Ammoniak, saures : opt. Eig. 140.
Arsens. Kali, saures : opt. Eig. 140.
Arsens. Silberdiamin : Darst., Eig., Verh. 290.
Arsenwasserstoff : Darst., Verh. 230; Vork. u. Bild. in der Zimmerluft 232; Vork. 925.
Arsenwasserstoff, fester : angeblicher 230, 231; Bild., Zus. 231.
Arsenzink : Einw. auf Propyljodid 520.
Asmanit : Zus., Krystallf. 1150.
Asparagin : Bild. 836.
Asphalt : Vork., Gewg., Zus., Anw. 1096.
Aspirator : 985.
Atakamit : Krystallf., sp. G., Zus., Verh., Const. 1201; Darst. 1202.
Atelestit : Zus. 1203.
Athmung : der Frösche u. Fische 871.
Atomgewicht : Beziehung zur Härte und zum spec. Gew. bei metallischen Elementen 10.
Atomtheorie : 4.
Atractyligenin : Bild. 847.
Atractylin : Bild., Eig., Verh. 846.
Atractylsäure : Verh. 846.
Atropin : Vork. 857; Wirk. 898; Verh. 963.
Augit : Vork., Zus., Krystallf. 1162.
Augitophyr : Zus. 1217.
Augitporphyr : Zus. 1218.
Aurin : Krystallf., Zus. 416; Verb. 417; Darst., Zus., Eig., Verh. 418.
Auripigment : Vork. 1146.
Auripigment, unächtes : Zus. 235.
Ausdehnung : fester Körper 55, des Hartgummis 55.
Axinit : Vork. 1180.
Azadirachta indica : Bestandtheil der Rinde 861.
Azobenzid : Verh. 724.
Azobenzol : Bild. 723; Oxydationsproducte 723.
Azobenzolsulfonsäuren : Unters. 728.
Azophenylen : Bild., Const. 728.
Azostyrol : Bild. 723.
Azotoluol, β- : Bild., Eig. 724; Verh. 725; Bild. 726.
Azoxybenzol : Bild. 723.
Azoxytoluol, β- ; Verh. 725.
Azozimmtsäure : Unters. 728.
Azulin : Zus. 418.
Azurin : Zus. 418.

Bacterien : Bild., Umwandl. 887.
Barometer : 988.
Baryt : Wärmeentwicklung bei der Hydratbild. 79; Hydratbild.-wärme, Lösungswärme 84.
Barythydrat : Wärmentwicklung bei der Hydratbild. 79; Lösungswärme 84.
Barytsalze : Lösungswärme 68.
Baryum : Lichtbrechungsvermögen 135; Scheid. von Strontium u. Calcium 933.
Baryumdioxyd : Verb. mit Wasser, Krystallf. 249.
Basalt : Vork., Zus. 1221.
Basen : Vertheilung einer Base zwischen zwei Säuren 107.
Basen, organische : Erk., Darst. 960.

Baumwolle : Färben mit Alkaliblau 1117, mit Anilinschwarz 1118.
Baumwollenstaude : Bestandtheil 859.
Baumwollsamenöl : Verh. 956.
Bausteine : Darst. vulkanischer 1085; Widerstand gegen Feuer 1086, 1088.
Bauxit : Vork. 1155.
Beinschwarz : Verh. 926.
Beizung : 1121.
Beleuchtung : 1096 bis 1101.
Belladonnablätter : Atropingehalt 857.
Benzaldehyd : Bild. 800; Verh. 851, 462.
Benzamid : Verh. gegen Phenol 404, gegen Kresol 405, gegen Salicylsäureäthyläther 405, gegen Salicylsäuremethyläther 405; Bild. 733; Verh. 771; Schmelzp. 777; Krystallf. 777; Bild. 778, 779; Verb. 779.
Benzerythren : Bild. 852.
Benzhydroxamsäure : Krystallf. 739.
Benzil : Const. 479.
Benzilsäure : Const. 479; Synthese, Const. 686, 687.
Benzin : sp. W. 59; sp. G. 59; Verh. 956.
Benzin-Alkohol-Mischungen : Mischungswärme 60.
Benzin-Schwefelkohlenstoff-Mischungen : Mischungswärme 60.
Benzochinon : Const. 500.
Benzoësäure : Lösungswärme 76; Bild.-Wärme fester Salze 108; Bild. 619; Verh. 619, 733, 734, 778.
Benzoësäure - Aethyläther : Verb. mit Titanchlorid 516.
Benzoësäure - Benzylphenoläther : Bild., Eig. 440.
Benzoësäure - Phenoläther : Bild. 404; Eig. 405.
Benzoësäure - Phenylpropyläther : Bild., Eig. 400.
Benzoës. Ammoniak : Lösungswärme 77; Bild.-Wärme 108.
Benzoës. Kali : Lösungswärme 77; Bild.-Wärme 108.
Benzoës. Natron : Lösungswärme 77; Bild.-Wärme 108; Verh. 617, 618.
Benzoïn : Verh. 478; Const. 479.
Benzol : Verh. 848, 849; Verb. mit Formaldehyd 850; Verh. gegen Dichloracetal, gegen Chloral, gegen Bromal, gegen Aldehyd, gegen Acetal, gegen Crotonchloral, gegen Alkohole 851; Siedep. 851; sp. G. 852; Lichtbrechung 852; Oxydation 852; Verh. gegen Hitze 852, gegen Ozon 852; Verb. mit Monochloraldehyd 377; Verh. gegen Benzylchlorid und Zinkstaub 883; Bild. 406, 777.
Benzolderivate : Isomerie 618, 619.
Benzolkörper : Const. 848.
Benzonitril : Bild. 297, 733, 736, 771, 777, 778, 779; Darst., Eig., Verh. 616; Verh. 783.
Benzophenon : Bild. 349, 494; Bild., Eig. 377; Verh. 493, 494.
Benzophenondisulfosäure : Chlorid 494.
Benzoxyazobenzol : Eig. 724.
Benzoylanisylhydroxylamin : Bild. 738.
Benzoylbenzoësäure : Bild. 489.
Benzoylbenzoësäure β- : Bild., Darst., Eig. 639; Aether 640.
Benzoylchlorid : Einw. auf Schwefelcyankalium 296; Verh. 349.
Benzoylditolylamin : Bild., Eig. 710.
Benzoylsulfoharnstoff : Bild., Eig., Platinsalz, Verh. 768.
Benzoylwasserstoff : Bild. 478.
Benzyl : Bild. 478.
Benzyläthoxylchlorid : Bild., Eig., Verh. 857.
Benzylbenzol : Bild. 850.
Benzylchlorid : Verh. 849, 782; Verh. gegen Benzol und Zinkstaub 883.
Benzylcyanid : Verh. 782.
Benzyldichlorid : Verh. gegen Chlor und gegen Salpetersäure 356; Verh. 357.
Benzylessigsäurehydrozimmtsäure : Bild., Baryumsalz 637; Bild. 638.
Benzylnaphtalin : Bild., Eig., Verh. 890.
Benzylnaphtylamin : Bild., Eig. 717.
Benzyloxybenzoësäure : Bild., Eig., Silbersalz 440.
Benzylphenol : Derivate, Verh. 440.
Benzylphenoldisulfosäure : Bild. 440.
Benzylphosphin : Bild. 824.
Benzylsulfonsäurechlorid : Darst., Eig., Verh., Amid 676.
Benzyltoluol : Verh. 848, 874.
Beraunit : Vork., Zus. 1189.
Berberin : Verh. 809.
Bergkrystall : Vork. 1148; sp. G. 1172.
Bernsteinsäure : Const. 12; Verh. 13; Lösungswärme 69; synthetische Darst. 567.
Bernsteinsäureanhydrid : Verh. 761, 762.
Bernsteinsäuredoppelaldehyd : Darst., Eig., Verh. 475.
Bernsteins. Beryllium : Zus. 258.
Bernsteins. Silber : Verh. 571.

Bertholletia excelsa : Zus. der Samen 860.
Beryll : Krystallf. 1172; sp. G. 1172.
Berylläthyl : Bild., Eig., Verh. 520.
Beryllium : Verb. 257.
Berylliumhydroxyde : Zus. 257.
Beryllium - Platinchlorid : Bild., Eig., Verh. 258.
Beryllpropyl : Bild., Eig., Verh. 520.
Bessemereisen : siehe Stahl.
Bessemerstahl : siehe Stahl.
Bibirin : Eig. 795.
Bier : Prüf. 976; aus Runkelrüben 1076; Klärung 1076; Braumethode 1077.
Bimsstein : Bild., Zus. 1168.
Bittermandelöl : Wirk. 189; Verh. gegen Wasserstoff 477.
Bittersalz : siehe schwefels. Magnesia.
Bitterstoffe : Erk. 976.
Bitumen : Bild. 352.
Biuret : Const. 774.
Biuret, diphenylirtes : Bild. 750.
Blätter : herbstliche Färbung 842; siehe Pflanzen.
Blausäure : Vork. 855; Erk. 950, 951.
Blei : Lichtbrechungsvermögen 135; Spectrum zwischen Bleielektroden 152; Verunreinigung, Anw. 276; Verh. gegen Wasser 277, 899; Best. und Scheid. von Kupfer 941; Scheid. von Wismuth 941; Nachw. in Weinsäure 957; Eig. 992; Darst. von Hartblei 992.
Bleichen : der Wolle 1108; Beschleunigung 1109.
Bleichkalk : siehe Chlorkalk.
Bleierze : Prüf. 940.
Bleiglanz : Zers. 940; Verh., Erk. 940; Vork. 1146.
Bleihyperoxyd : Bleihyperoxydelemente 128; Verh. 247.
Bleilager : 1209.
Bleilegirung : spontane Zers. 276.
Bleioxyd : Verh. 247; Einw. auf aromatische Verb. 348.
Bleivitriol : Vork. 1197; Zus. 1198.
Bleiweifs : Rothfärbung 1025; Fabrikation 1025.
Blut : Zus. 873; Bindung des Sauerstoffs 874; Eisengehalt 874; Verh. 874; der Seespinne und der Krabben 882; Best. 980; Nachw. 980; Best. des Sauerstoffs 981.
Blutalbumin : Zus. 836 bis 839.
Boden : Bild. und Zers. von Nitraten 1044; Wirk. der Dünger 1046.
Bohnen : Aufnahme von Alkalisalzen 842.
Bor : sp. W. 58; Nachw. 929.
Borate : siehe die bors. Salze.
Borax : Gährungswidrigkeit 886; Anw. 1020; Vork. 1196.
Borchlorid : siehe Chlorbor.
Borneodambose : Eig. 834.
Borneol : Const. 496.
Borneole : Verh. der Chlorwasserstoffäther 373.
Bornesit : Eig. 834.
Boronatrocalcit : Vork. 1196.
Borsäure : Lösungswärme 68; Spectrum 149; grüne Färbung der Alkoholflamme durch Borsäure 180; Erk. 929.
Bors. Alkalien : Einw. auf Metallsalze 48.
Bors. Ammoniak : Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen 88.
Bors. Baryum : Darst. Zus. 237.
Bors. Calcium : Darst., Zus., Eig. 237.
Bors. Magnesium : Darst., Zus. 237.
Bors. Natron : Lösungswärme 63; Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen 88; therm. Einw. auf Ammoniumsulfat 104; Bild. 105.
Bors. Salze : Verh. gegen Wasser 48; Darst. krystallisirter auf trockenem Weg 237.
Bors. Strontium : Darst., Zus. 237.
Bournonit : Vork., Zus. 1147.
Bouteillenstein : Zus. 1169.
Brasilin : Darst., Eig., Verh. 847.
Braunkohle : Quarzgehalt 242; Zus., Destillationsproducte 1084.
Braunstein : Braunsteinelemente 128.
Breithauptit : Vork. 1144.
Brenzcatechin : Bild. 407.
Brenztraubensäure : Verh. 561, 562, 568; Const. 562.
Brenzweinsäure : Bild. 563, 582; zwei isomere 577, 578; Const. 585.
Brochantit : Zus. 1198; Const. 1201.
Brod : Prüf. 975; Alkoholgehalt 1067; Gehalt an Zinkoxyd und Thonerde 1067, an Alaun 1068.
Brom : Isomorphotropie 2; Absorption durch Holzkohle 23; Lösungswärme 66; therm. Reactionsconstante als Oxydationsmittel 99; Verwandtschaft zu Sauerstoff 109; Lichtbrechungsvermögen der Verb. 135; Spectrum 149; Verh. gegen Kalium und Natrium 179; Cyangehalt 216.

Bromacetylharnstoff : Verh. 748.
Bromal : Verh. 851.
Bromalophtalsäure : Zus. 684.
Bromammonium : Lösungswärme 66; Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen 88.
Brombaryum : Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen 88.
Brombenzoësäure : Verh. 617, 618.
Bromcodid : Zus., Bild. 811.
Bromdinitrobenzol : Bild., Eig. 855.
Bromdinitrophenol : Bild., Eig., Salze, Verh. 412.
Bromdiphenylketon : Bild., Eig. 486.
Bromessigsäure : Verb. mit Methylsulfid 534.
Bromide : Lösungswärme 66, 77.
Bromkalium : Lösungswärme 66, 68, 77; Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen 88; opt. Eig. 189; Prüf. auf Jodkalium 932; Nachw. im Jodkalium 933.
Bromnatrium : Lösungswärme 66, 68, 77; Wärmeentwicklung bei der Hydratbild. 79; Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen 88.
Bromnitroacetanilid : Verh. 707.
Bromnitroamidobenzol: Verh. 355; Darst., Eig., Verh. 696.
Bromnitrobenzole : Bild., Eig., Verh. 855.
Bromotetracodeïn : Zus., Bild. 811.
Bromotetramorphin : Zus., Bild. 812.
Bromschwefel, S_2Br_2 : Bild. 202; Eig., Verh. 208.
Bromsilber : Lichtempfindlichkeit 165, 166.
Bromstrontium : Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen 88.
Bromstyrol : Bild. 859.
Bromtoluidine : Bild. 710.
Bromwasserstoff : Absorption durch Holzkohle und Verflüssigung 23; Const. des gelösten 41; Lösungswärme 69; Absorptionswärme 82; Verdünnungswärme 82; Lösl. 82; Molekularvolum der Lösungen 83; Wärmeentwicklung bei der Einw. auf Oxyde 100; Bild. 180.
Bromwasserstoffamylen : Bild. 336.
Bronze : Eig. 998.
Bronze, antike : Zus. 276.
Brookit : Vork. 1151.
Brucin : Circularpolarisation 170; Erk. 951; Verh., Untersch. 960.
Buchonit : Vork., Zus. 1228.
Bürette : 985.
Buntsandstein : Zus. 1226.
Bustamit : Vork., Zus. 1162.
Butter : Zus., Prüf., Salzen 1059; Darst. von Schmalzbutter 1070.
Buttersäure, aus Gährungsalkohol : Darst., sp. G. 543; Siedep. 544.
Buttersäure, Gährungs- : Zus. der rohen 565; Darst. 565, (3).
Buttersäure, normale : Bild. 567, 607.
Buttersäure-Propyläther : Lichtbrechung 136.
Butyläther, normaler : Bild., Eig. 331.
Butylalkohol : Dichte 1081.
Butylchlorid, tertiäres : Bild. 298.
Butylcyanür, tertiäres, Trimethylacetonitril : Bild., Eig., Verh. 574.
Butylenbromid : Bild., Darst., Eig. 347.
Butylenglycol : Bild., Eig. 474.
Butylformamid, tertiäres : Bild., Verh. 574.
Butyljodid : Verh. 520 bis 522.
Butylmercaptan, Normal- : Eig., Verh. 331.
Butylmercaptan : Bild. 528.
Butylphosphin, Iso- : Darst. 820; Eig. 821; Verh. 825.
Butylschwefelsäure, Normal- : Eig. 331.
Butylsulfid, Iso- : Eig. 331.
Butylsulfid, Normal- : Eig. 331.
Butylsulfosäure, Normal- : Bild., Baryumsalz 331.
Butyltrisulfocarbons. Natrium : Darst., Eig., Verh. 528.
Butylverbindungen : normale 331.
Butyrylchlorid : Ums.-wärme 106.

Cadmium : elektrochem. Verh. 125; Lichtbrechungsvermögen 135.
Cadmiumoxyd : Verh. 247.
Cadmiumphosphide : Bild., Zus., Eig., Verh. 276.
Cäsium : Darst. 248.
Caffeïn : Erk. 960; Best. 971.
Calaverit : Vork., Zus. 1141, 1148.
Calcium : Lichtbrechungsvermögen 135; Scheid. von Baryum 933.
Calciumdioxyd : Verb. mit Wasser, Krystallf. 249.
Calorimeter : Ungenauigkeit des Quecksilbercalorimeters 55.
Camphen, β- : Bild. 372.
Camphenchlorhydrat : Verh. 373.

Campher : Bewegungen auf der Wasseroberfläche 26; Const. 496; Verb. mit Jodwasserstoff 497.
Camphercymol : Darst., Eig., Verh. 362, 365, 366.
Camphersäure : Const. 496.
Camphersäure, isomere inactive : Bild., Eig. 631.
Camphocarbonsäure : Verh. 632.
Camphokreosot, Oxycymol : Zus. 429; Darst., Eig., Verh. 430.
Campholsäure : Const. 496.
Cannabis indica : Extractausbeute 858.
Canthariden : spectroskopische Eig. der Auszüge 882.
Capillarität : von zusammengesetzten Aethern 26; Capillarerscheinungen 26; Tropfen an Cylindern 27; Abhängigkeit der Capillaritätsconstante von der elektromotorischen Kraft der Polarisation 120; Capillarelektrometer 120; constante Elektrocapillarsäulen 120.
Capronsäure, normale, gewöhnliche und Gährungs- : Bild. 587; Eig., Aether, Salze 588, 589.
Carbacetoxylsäure : Bild. 553, 562.
Carbaminsäure : Const. 773.
Carbanilid, Diphenylharnstoff : Bild. 768.
Carbodiimid : siehe Cyanamid.
Carbohydrochinonsäure : Identität mit Protocatechusäure 629; Bild. 629, (1).
Carbonyldisulfodiäthyl : Bild. 530.
Carbonyloxysulfodiäthyl : Bild. 530.
Carbonylsulfäthylchlorid : Darst., Bild., Eig., Verh. 530.
Carbothialdin : Bild., Const., Verh. 462.
Carthagin : Zus. 792.
Carvacrol : Identität 430; Darst., Eig., Verh. 431, 432.
Carvacrotinsäure : Bild., Zus., Eig. 431.
Carvol : Verh. 430, 432.
Caryophyllin : Verh. 613; Verh., Formel 862.
Caryophyllinsäure : Bild., Eig. 613; Salze 614: Bild., Formel, Eig., Salze 862.
Cascarillin : Vork., Eig., Zus., Verh. 863.
Caseïn : Zers. 835; Zus. 836 bis 889.
Caseïn, Gluten- : Verb. 839.
Caseïn, Milch- : Verb. 839.
Catechugerbsäure : Bild., Verh. 640.
Catechusäure : Verh. 640.
Cellulose : Rückbild. 827; Vork. 844.
Cement : Fabrikation 1033.
Cerium : Atomgew., Oxyde 262.
Ceroten : Vork. 868.
Cersalze : Zus. 261.
Ceten : Darst. 347.
Cetraria islandica : Bestandtheile 848.
Cetylalkohol : Reinigung 347.
Chalkomorphit : Vork., Eig., Krystallf., Zus. 1178.
Chemie : Lehrweise der theoretischen 1; Geschichte 2; Systematik der anorganischen 11; Dogma oder Beweis, einseitig reactionäre Anschauung 54, 888; Agrikulturchemie 1042.
Chemikalien : photographische 1130.
Chemische Wirkungen : Vertheilung derselben im Spectrum 160.
Childrenit : Zus. 1188.
Chinabasen, amorphe : Vork., Verh. 797: Bild. 798.
Chinamin : Vork., Darst. 795; Eig., Salze 796.
Chinarinden : Vertheilung der Alkaloïde 786; Unters. verschiedener Sorten 787; Best. der Alkaloïde 787, der Chinovasäure 788; Werth verschiedener Sorten 854; Vertheilung des Chiningehalts 854; Glycosegehalt 854; Zus. der Asche 854; Erk. 960; Best. der Alkaloïde 960.
Chinicin : Vork. 797.
Chinidin : ein Gemenge 791, 792; Verh. 806.
Chinin : Vork. in den Chinarinden 787: Eig., Darst., schwefels. 789; Hydrat, angeblich krystallisirtes Chinin 790; Verh. 806, 810; Krystalle 807; schwefels. 807; Tinctur 807; mekons. 807; Chininum ferro-citricum 808; neues Hydrat 808.
Chininsalze : Prüf. auf Morphin 961.
Chinizarin : Darst., Eig. 454; Verh. 455; Absorptionsspectrum 455.
Chinone : Verh. 500.
Chinovasäure : Vork. in den Chinarinden 787; Best. in denselben 788.
Chitin : Verh. 869.
Chladnit : 1249.
Chlor : Isomorphotropie 2; Reibungscoëfficient 17; Absorption durch Holzkohle und Verflüssigung 23; Lösungswärme 69; therm. Erscheinungen beim Auflösen und bei Oxydation verschiedener Salze 97; therm. Reactionsconstante als Oxydationsmittel 99; Verwandtschaft zu Sauerstoff 109; Licht

brechungsvermögen der Verb. 185; Spectrum 149; Einw. des Lichts 164, 166; Verb. mit Wasserstoff 182; Einw. von feuchtem auf Chlorschwefel 200; Verb. mit schwefliger Säure 209; Absorbirbarkeit durch Kohle 209; Darst. 215; Reinigung 215; Best. 910; Best. in organ. Stoffen 950; Bereitung 1011; Anw. der Manganlaugen in der Glasindustrie 1042.
Chloracetylharnstoff : Darst. 747; Eig., Verh. 748.
Chloräthylsulfos. Natron, α- : Bild., Verh. 458, 459.
Chloral : Verh. 351; Verh. gegen Schwefelwasserstoff 464; Verb. mit Schwefelsäure 465; Verh. gegen Cyankalium 466 bis 468, gegen Acetonitril 469, gegen Eisessig 469.
Chloralalkoholat : Bild., Eig. 470.
Chloralcyanhydrat : Bild. 467, 468.
Chloralhydrat : Bild. 469; Verh. gegen Pfeffermünzöl 470; Umwandl. in Trichloressigsäure 585; Best. 954; Fabrikation 1081.
Chloralid : Bild., Eig., Verh. 468.
Chloraluminium : Darst. 260.
Chloraluminium-Natrium : Verh. gegen Wasser 259.
Chlorammonium, Ammoniumchlorid, Salmiak : Transpiration der Lösungen 85; Lösl. 87, 88; sp. W. der Lösungen und Auflösungswärmen 63; Einfluſs der Temperatur auf die Neutralisationswärme von Salzsäure und Ammoniak 64; Lösungswärme 66, 77, 86; Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen 88.
Chlorantimon, Antimontrichlorid : Anw. 956.
Chlorbaryum, Baryumchlorid : Lösl. 87; Wärmeentwicklung bei der Doppelzersetzung mit Sulfaten 64; Lösungswärme 66, 68, 77; Wärmeentwicklung bei der Hydratbild. 79; Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen 88; Einfluſs der Temperatur auf die Zers.-Wärme der Sulfate durch Chlorbaryum 95; Doppelsalz mit Chlorzink 273.
Chlor-β-dinitrophenol : Bild., Eig., Aethyläther 409.
Chlorbenzyldichlorid : Bild., Eig. 356.
Chlorbenzylsulfid : Bild., Eig., Verh. 400; Derivat und dessen Verb. 401, dessen Verh. 402.
Chlorberyllium : Zus. 258.
Chlorblei : Lösungswärme 77.
Chlorbor, Borchlorid : Einw. von Untersalpetersäure 236.
Chlorbromaceton : Darst., Eig., Verh. 479.
Chlorcalcium : Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen 88; Dissociation siedender Lösungen 114; Siedep. der Lösungen 114; Wirk. auf den Thierorganismus 883.
Chlorcalciumammoniak : Dissociation 113.
Chlorchrom, Chromchlorid : Darst. 260.
Chlorchroms. Chrom : Darst. Eig., Verh. 269.
Chlorchrysin : Bild. 862.
Chlorcinchonid : Bild., salzs., Eig., Verh. 799, 800; Nitroverb. 801.
Chlorcinchonidid : Darst. 805; Eig. 806.
Chlorcodid : Zus., Bild. 811.
Chlorcrotonsäure : Bild., Verh. 571.
Chlorcymol : Bild., Eig., Verh. 432.
Chlordinitrophenol, β- : Bild., Eig. 408.
Chlordinitrophenol : Identität 408; Bild., Aethyläther 409.
Chlordiphenylketon : Bild., Eig. 485.
Chloreisen, Eisenchlorid : Chromatismus der Lösungen 89; als Desinfectionsmittel 1052.
Chloreisen, Eisenchlorür : Wärmeentwicklung bei der Oxydation durch Chlor und durch Sauerstoff 98.
Chlorgold, Goldchlorid : Lösungswärme 66; Spectrum 152.
Chlorhydrinimid : Unters. 688.
Chloride : Lösungswärme 66, 77; Verb. mit Phosphorchlorid 223.
Chlorisäthionsäure : Bild. 648.
Chlorisocapronsäureäther : Bild., Verh. 589.
Chlorit : Vork. 1153; Zus. 1158; Vork. Eig., Zus. 1179, 1180.
Chloritoïd : Vork. 1154; Zus. 1158.
Chloritschiefer : Vork. 1152; Zus. 1156.
Chlorjod, einfach- : Darst., Eig., Dampfd., Verh. 216.
Chlorjod, vierfach- : Nichtbild. 216.
Chlorjodäthylen : Siedep. 319.
Chlorkalium : Lösl. 87; sp. W. der Lösungen und Auflösungswärme 63; Lösungswärme 66, 68, 77, 86; Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen 88; Verh. gegen Queck-

silbercyanid 108; Erk. im Jodkalium 932; Darst. 1018.
Chlorkalk : Anal., Const., Verh. 249; Prüf. 912.
Chlorkobalt, Kobaltchlorür : Verb. gegen Schwefelkalium 244.
Chlorkohlensäuremethyläther : Siedep. 530.
Chlorkohlensäurepropyläther : Darst. 526; Eig., Verh. 527.
Chlorkupfer, Kupferchlorid : Lösl. 37, 38.
Chlorkupfer, Kupferchlorür : Darst., Anw. 991.
Chlormagnesium : Verh. gegen Magnesia 257; Verh. 259; Darst. 260; Doppelsalz mit Chlorzink 273.
Chlormetalle : als Desinfectionsmittel 1052.
Chlormilchs. Baryum : Bild., Eig., Verh. 551; Bild. 553.
Chlormolybdän, Molybdänchloride : Darst., Zus., Eig., Verh. 284 bis 287.
Chlormuconsäure : Darst., Eig., Verh. 599.
Chlornatrium : Lösl. 37; sp. W. der Lösungen und Auflösungswärme 62; Einfluſs der Temperatur auf die Neutralisationswärme von Salzsäure und Natron 64; Lösungswärme 66, 68, 77, 86; Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen 88.
Chlornickel, Nickelchlorid : Verh. gegen Schwefelkalium 244.
Chlornitrophenol, β- : Bild., Eig. 408.
Chlornitrophenole : Const. 406.
Chloroform : Reinigung 307; Verh. 824.
Chlorophyll : Spectralunters. der Chlorophyllfarbstoffe 154; spectroskopische Eig., Verh. 156; Darst. 845.
Chloropropylol : Darst., Eig. 321.
Chlorotetracodeïn : Zus., Bild. 811.
Chlorotetramorphin : Zus., Bild. 812.
Chlorphenol : Verh. 407; Bild., Eig., Verh. 408.
Chlorphenole : Const. 406.
Chlorphenylphosphorsäure : Bild., Verb. 665.
Chlorphenylphosphorsäurechlorid : Bild., Eig., Verh. 665.
Chlorphosphor, Phosphorchlorid, PCl_5 : Dampfd. 18; Dissociation 111; Verb. mit Chloriden 222; Einw. auf gewöhnliche Phosphorsäure, auf phosphorige Säure, auf Metaphosphorsäure, auf Pyrophosphorsäure 227, auf phosphorige Säure, auf unterphosphorige Säure 228.
Chlorphosphor, Phosphorchlorür, PCl_3 : Lösungswärme 66; Einw. auf gewöhnliche Phosphorsäure 227, auf Pyrophosphorsäure, auf unterphosphorige Säure 228; Einw. auf Schwefelcyankalium 295.
Chlorquecksilber, Quecksilberchlorid : Lösungswärme 77; Verh. gegen Schwefelkalium 244.
Chlorsalicylsäure : Bild., Eig., Salze 621.
Chlorsäure : Best. 913; Verh. 914.
Chlors. Baryt : Lösungswärme 68.
Chlors. Kali : Lösungswärme 68; Explosion 1030.
Chlors. Salze : Darst. 260.
Chlors. Thonerde : Bild., Anw. 260.
Chlorschwefel, S_2Cl_2 ; Bild. 202, 203; Verh. gegen schwefligs. Salze 210.
Chlorschwefel, vierfach : Dissociation 114; Darst., Eig., Verh. 199, 200.
Chlorschwefelkohlenstoff : Einw. auf Amide 770.
Chlorschwefelkohlenstoffe : Unters. 307.
Chlorschwefelsäure : Verh., Salze, Aether 207, 208.
Chlorschwefelsäureäther : Bild. 648; Eig., Verh. 649.
Chlorsilber : Verh. gegen Schwefelsäure und gegen Eisenchlorid 290; Verh. 946; Pseudom. nach Silber 1205.
Chlorsilicium, Siliciumchlorid : Lösungswärme 66.
Chlorstrontium : Lösungswärme 77; Wärmeentwicklung bei der Hydratbild. 79; Volumänderung u. Wärmeentwicklung beim Lösen 88.
Chlortitan, Titanchlorid : Lösungswärme 66.
Chlortoluol : Darst., Eig. 356.
Chlorwasserstoff : Reibungscoëfficient 17; Const. des gelösten 41; Absorptionswärme 81; Verdünnungswärme 82; Lösl. 82; Molekularvolum der Lösungen 83; Wärmeentwicklung bei der Einw. auf Oxyde 100; Verh. gegen Cyankalium 103, gegen Cyanquecksilber 103; Bild.-wärme fester Salze 108; Synthese 182; Oxydation zu Wasser u. Chlor 215; Entfernung

von arseniger Säure aus Salzsäure 216; Best. 910; Vork. 1229; Lösungswärme 69.
Chlorzink : Verh. gegen Aluminium 259; Doppelsalz mit Chlorbaryum u. mit Chlormagnesium 273.
Chlorzinn-Kalium : Lösungswärme 66.
Chlorzinn, Zinnchlorid : Lösungswärme 66; Darst. 1024.
Chlorzinn, Zinnchlorür : Lösungswärme 77; Wärmentwicklung bei der Oxydation durch Chlor u. durch Sauerstoff 98.
Chlorzinn (Zinnchlorid)-Chlorkalium : opt. Eig. 139.
Chlorzinn (Zinnchlorid)-Chlormagnesium : opt. Eig. 140.
Chocolade : Prüf. 974.
Cholamid : Bild., Eig., Verh. 614.
Cholsäure : Basicität 614.
Cholesterin : Vork. 881.
Choloïdinsäure : Beziehung 614; Const. 879.
Cholsäure : Verh., Aether, Amid, Const. 878, 879.
Cholsäureäthyläther : Eig., Verh. 614.
Cholsäurebenzoyläthyläther : Bild. 614.
Chondrodit : Vork., Eig., Zus. 1182.
Chrom : Vork. 291; Scheid. vom Uran 987.
Chromalaun : Darst. 269.
Chromchlorochromat : Darst., Eig., Verh. 269.
Chromdioxyd : Darst., Eig., Verh. 268.
Chromeisenstein : Anal. 987.
Chromgelb : Prüf. 939.
Chromorange : Prüf. 939.
Chromoxyd : Verh. 987.
Chromsäure : therm. Reactionsconstante als Oxydationsmittel 99; Lichtbrechungsvermögen der Verb. 185.
Chromsäure-Thonerde-Kali-Alaun : Nichtbild. 270.
Chroms. Beryllium : Zus. 258.
Chroms. Blei : Verh. gegen Salpetersäure 278; Best. des schwefels. 939.
Chroms. Kali : Lösungswärme 68; opt. Eig. 141; Verh. 245.
Chroms. Magnesia : opt. Eig. 142.
Chrysen : Bild. 852; Unters. 898.
Chrysin : Vork., Darst., Eig., Verh. 861; Zus., Derivate 862.
Chrysochinon : Verh. 502.
Chrysophyll : Vork. 848.
Cinchona officinalis : Unters. 787.
Cinchonicin : Vork. 797.
Cinchonidin : Vork. in den Chinarinden 787; Salze, Eig. 792; Verh. 805.
Cinchonin : Circularpolarisation von Cinchoninsalzen 169, 170, des Cinchonins 170; Verh. 801, 803; Const. 805; Vork. in den Chinarinden 787; Eig. 792; Verh. 798, 809, 810.
Cinchovatin : Nichtexistenz 794.
Cinder : Verwerthung 1090.
Circularpolarisation : siehe Licht.
Citraconamid : Bild. 762.
Citraconsäure : Umwandl. 580; Verh. 582.
Citraconsäureanhydrid : Bild. 579; Verh. 762.
Citracons. Ammonium : Verh. 580.
Citracons. Kali : Elektrolyse 580.
Citraconsulfocarbaminsäure : Bild., Eig. 762.
Citradichlorbrenzweinsäure : Bild., Verh. 582, 583.
Citronensäure : Lösungswärme 69; Const., Darst. 590; Salze 590 bis 593, 594 bis 595; Verh. 596; Best. 970.
Citronens. Ammoniak : Anw. 922.
Citronens. Eisenoxydammoniak : Darst., Eig. 570.
Citronens. Eisenoxydul : Darst., Eig. 570.
Citrullus Colocynthis : Kerne als Nahrungsmittel 1083.
Cochenille : Erk. 971.
Codeïn : Abkömmlinge 810.
Cörulignon : Bild., Darst., Eig., Verh. 504, 505; Const. 509.
Cohäsion : von Flüssigkeiten 26.
Colchicin : Erk. 951.
Coliren : Apparat 988.
Collidin : Bild., Eig. 813.
Colophen : Bild. 860, 861.
Colophen, Ditereben : Bild., Zus., Eig. 871.
Colophonium : Verh. 629.
Columbit : Vork., Zus. 1184; Krystallf. 1184, 1185.
Conchinin : Vork., Darst. 790; Unters., Benennung 790, (2); Eig. 791.
Conglutin : Verb. 889.
Coniin : Verh. gegen Aldehyde 463.
Corallin : Eig. 418; Darst., Eig., Zus. 421.
Corynocarpus laevigata : Bestandtheil der Beerenkerne 860.

Crotonchloral : Verh. 851; Verh. gegen Cyankalium 468.
Crotonsäure : Bild. 475.
Crotonylen : : Verh., Eig., Bild. 888.
Crotonylentetrabromid : Bild. 347.
Crustaceen : Zus. der Flüssigkeiten 882.
Cubebenöl, leichtes : Circularpolarisation 170.
Cubebensäure : Darst., Eig., Natriumsalz 868.
Cuminol : Hydramid desselben 714.
Cuminsäure : Darst., Eig., Salze 680.
Cumonitril : Bild., Verh. 776.
Curarin : Untersch. u. Scheid. von Strychnin 961.
Curcuma : Erk. 971.
Curcumin : Verh. 847.
Cusconin : Nichtexistenz 794.
Cyan : Reibungscoëfficient 17; Absorption durch Holzkohle und Verflüssigung 28; Verh. 745.
Cyanamid : Darst. 739; Verh. 739, 740, 741, 743, 744; Const. 740, 768; Rückbild. 744.
Cyanbenzyl : Verh. 782.
Cyanide : Flüchtigkeit der Cyanide der negativen Radicale 29; Lösungswärme 77; Bild.-wärme 102, von Doppelcyaniden 104.
Cyanin : Verh. einer Lösung des essigs. 181.
Cyanit : Vork. 1155.
Cyankalium : Verh. gegen Chlorwasserstoff 103, gegen Quecksilberchlorid 103; Vork. 932.
Cyankohlensäureäther : Derivate 529; polymerer 529.
Cyannaphtalin, α- : Bild., Verh. 769.
Cyanophyll : spectroskopische Eig. 155.
Cyanquecksilber, Quecksilbercyanid : Lösungswärme 77; Bild.-wärme 102; Verh. gegen Chlorwasserstoff 103, gegen Chlorkalium 103, gegen Cyankalium 104.
Cyans. Kali : Lösungswärme 77.
Cyansilber, Silbercyanid : Bild.-wärme 104; therm. Verh. gegen Cyankalium 104.
Cyanthallium : Darst. 294; Eig., Verh. 295.
Cyanwasserstoff : Synthese 298; isomere Verb. 293.
Cymen : physikal. Eig. 136.
Cymol : Bild. 431, 498, 499; Const. 437; Vork. 864.
Cymoldisulfid : Bild. 434.
Cymole : Bild., Darst., Eig., Verh. 360 bis 369; Nitrirung 363, 367, 368; Identität 364, 365; Const. 364; Darst. 370; Bild. aus Tereben 371, 373, 374.
Cymolmercaptan : siehe Thiocymol.
Cymolsulfosäure : Const. 432; Salze 498.
Cymolsulfosäuren : Salze 685.
Cymolsulfos. Baryum : Zus. 364.
Cymylphenylketon : Bild., Eig. 484, 486.
Cystin : Vork., Erk. 980.

Dämpfe : Eig. 110.
Dambonit : Eig. 834.
Dambose : Eig. 834.
Damourit : Vork. 1151, 1152; Zus. 1156, 1157.
Dampf : Condensation einer Mischung von Luft und Dampf auf kalten Flächen 19; Verdampfung von Flüssigkeiten 19; Verdampfung 987; Dampfbad 987; Explosion durch Wasserdampf 1009.
Dampfdichte : siehe Gewicht, specifisches.
Daturin : Wirk. 898.
Deoxycodeïn : Zus., Bild. 811.
Deoxymorphin : Zus., Bild. 811.
Desinfection : der Luft 1051; Desinfectionsmittel 1052, 1053.
Desoxybenzoïn : Bild. 478; Const. 478.
Destillation : Theorie der fractionirten 31.
Deutschland : Mineralien, Gebirgsarten 1185.
Dewalquit : Zus. 1181.
Dextrin : Erk. 969.
Diacetylalizarin : Darst., Eig., Verh. 447.
Diacetylanthraflavinsäure : Bild., Eig. 449.
Diacetylflavon : Bild. 623.
Diacetylfrangulinsäure : Darst., Eig., Verh. 449.
Diäthoxalsäureäther : Verh. 589.
Diäthylallylamin : Bild. 689; Darst., Eig., Salze 690.
Diäthylcarbinol : Bild. 336.
Diäthylcinchonindibromid : Bild., Eig., Verh. 802.
Diäthylendiphenyldiamin : Bild. 695.
Diäthylglyoxylsäure : Bild. 816.

Diäthylglyoxylsäureäthyläther : Bild., Verh. 316.
Diäthylidenlactamidsäure : Nichtbild., Salze 755; Verh. 757.
Diallag : Vork. 1214.
Diallyl : Darst., Eig., Verh., Const. 340, 341.
Diallylenyl : siehe Propargyl.
Diallyltetrabromid : Darst., Eig. 341.
Dialursäure : Verh. 754.
Diamant : Const. 11; sp. G. 287; Verh. gegen Hitze, bei der Oxydation 288, gegen Wasserdampf, gegen Kohlensäure 289; Vork. 1186; Färbung 1187.
Diamidohydrin : Unters. 688.
Diamidonaphtalin : Bild., Salze 716.
Diamidostilben : Darst., Eig., Salze 719.
Diamine : neue Reihe 706.
Diamylphosphin : Darst. 820; Eig. 822; Verh. 822, 825.
Diamylphosphinsäure : Eig. 825.
Dianishydroxamsäure : Bild., Eig. 787; Const. 788.
Diapodimorphin : Zus., Bild. 811.
Diapomorphin : Verh. 813.
Diaspor : Vork. 1155.
Diazoxybenzoësäure : Darst., Eig, Salze 729.
Dibenzamid : Bild., Eig., Verh. 771.
Dibenzhydroxamsäure : Verh., Const. 787, 788.
Dibenzoylanthraflavinsäure : Bild., Eig. 450.
Dibenzyl : Verh. 348; Derivate 676.
Dibenzylbenzole : Bild. 384.
Dibenzyldisulfosäure : Darst. 672; Eig., Verh., Salze 677.
Dibenzylessigsäure : Darst., Eig., Salze, Bild. 638.
Dibenzylketon : Oxydation 495.
Dibenzylphosphin : Bild. 824.
Dibenzyltetrasulfos. Kalium : Bild. 677.
Dibromadipinsäure : Bild., Eig., Verh. 600; Baryumsalz, Verh. 601.
Dibromäthylbromid : Bild., Eig., Verh. 313, 314.
Dibromallylendichlorid, Dichlordibrompropan : Bild., Eig. 329.
Dibromanilin : Umwandl. 355; Darst. 694, 695; Eig. 695; Const. 693, 694, 695; Darst. 694; Eig. 695.
Dibromanthrapurpurin : Bild. 453.
Dibromazoxybenzid : Bild., Eig. 724.
Dibromazoxytoluol β- : Bild., Eig. 725.
Dibrombenzol : Umwandl. in Metabrombenzoësäure und Isophtalsäure, Const., Verh. 354.
Dibrombenzol, festes : Verh. 355.
Dibrombenzylphenol : Bild., Eig. 440.
Dibrombernsteinsäure : Verh. 567.
Dibrombrenztraubensäure : Bild., Eig. 563.
Dibromcapronsäure : Bild., Eig., Verh. 608.
Dibromchrysin : Bild., Eig. 862.
Dibromdiallyl : Darst., Eig., Dampfd., Verh. 341.
Dibromdimethylanthracen : Bild. 391; Eig., Verh. 392.
Dibromfrangulinsäure : Darst., Eig. 449.
Dibromfumarsäure : Bild., Verh. 604.
Dibromisocapronsäure : Bild., Eig. 590.
Dibrommonochlornaphtalintetrabromid : Krystallf. 1.
Dibromnaphtalintetrachlorid : Krystallf. 1.
Dibromnaphtol : Bild. 442; Darst., Eig., Verh. 443.
Dibromnitroäthan : Darst., Eig., Verh. 302.
Dibromnitrobenzol : Bild., Eig. 355.
Dibromnitronaphtol : Bild., Eig. 443.
Dibromphenanthrenchinon : Bild., Eig., Verh. 514.
Dibrompropionsäure, α- : Eig. 547; Eig., Aether, Salze 549; Verh., Const. 550.
Dibrompropionsäure, β- : Const. 327, 550; Salze 546.
Dibrompropylalkohol, Allylalkoholbromür : Const. 327; Verh. 546.
Dibromsulfoorthotoluidinsäure : Bild., Eig., Verh., Salze 674.
Dibutylphosphin, Iso- : Darst. 820; Eig., Dampfd. 822; Verh. 825.
Dibutylphosphinsäure : Eig. 825.
Dicarbamidoëssigäther : vermeintlicher 585, 749.
Dicarboxylsulfcarbanilid : Bild., Eig., Verh. 771.
Dichloraceton : Bild., Eig., Natriumdisulfitverb. 324; Bild., Verh., Eig. 479.
Dichloracetonitril : Darst., Verh., Eig., Dampfd. 730.
Dichloräther : Verh. 468.
Dichloräthoxyläthylen : Bild., Eig., Verh. 317.
Dichloräthylchlorid : Bild. 320; Einw. auf Natriumalkoholat 317.
Dichloräthylenprotocatechusäure : Darst., Eig., Verh. 628.
Dichlorazobenzoësäuren : Darst. 728.

Dichlorbenzoësäure : Bild., Eig., Verh., Salze 620.
Dichlorbenzol : Bild., Eig. 665.
Dichlorcrotonsäure : Bild., Eig., Verh. 566.
Dichlordiäthoxyläthylen : Bild., Verh. 315.
Dichlordibromaceton : Bild., Verh. 324.
Dichlordibrompropan, Dibromallylendichlorid : Bild., Eig. 329.
Dichlordibrompropylen : Verh. 329.
Dichloressigsäure : Bild. 467.
Dichloressigsäureäthyläther : Bild. 315; Bild., Verh. 466.
Dichloressigsäuremethyläther : Bild. 468.
Dichloressigs. Kali : Bild., Eig. 467.
Dichlorglycid : Verh. 570.
Dichlorhydrin : Oxydation 324; Darst. 325; Verh. 688.
Dichlormonobromallylen : Bild., Eig., Verh. 330.
Dichlornaphtalintetrabromid : Krystallf. 1.
Dichlornaphtalintetrachlorid : Krystallf. 1.
Dichlornaphthydrenglycol : Verh. 443.
Dichlornitrophenol : Darst., Eig. 407; Identität 409.
Dichlorpropionsäure : Bild., Darst., Bleisalz 551; Aether 551, 552; Chloranhydrid 552; Bild. 553.
Dichlorpropionsäureäther : Bild., Verh. 562.
Dichlortetrabrompropylen : Bild. 330.
Dichlortolumetachinon : Darst., Eig. 502.
Dichlortolumetahydrochinon : Bild., Eig., Verh. 503.
Dichlortoluorthochinon : Bild., Eig. 503.
Dichlortribrompropylen : Bild., Eig., Verh. 330.
Dichte : Dichtigkeitsmodul der Radicale 90; Dichtigkeitsneutralität 90, 91, 92, 93.
Dicodeïn : Zus., Bild. 811.
Diconsäure : Bild., Darst. 596; Eig., Salze 597; Aether, Const. 598.
Dicyanamid : Bild. 744.
Dicyandiamidin : Bild. 744.
Didym : Atomgew. 262; Vork. 263.
Didymsalze : Verh. 260.
Diffusion : der Gase 4; von Gasen durch colloïdale Membranen 14; Thermodiffusion von Gasen 15.
Digallussäure : Nichtbild. 639.
Digitaleïn : Vork. 815; Eig. 816; Verh., Zus., Wirk. 817.
Digitalin : Wirk. 898; Erk. 963.
Digitalin, krystallisirtes : Eig., Verh. 814; Vork. 815.
Digitin : Vork. 815; Eig., Verh., Zus. 816.
Diglycolamidosäurediuramid : Bild., Eig. 748.
Dihydacrylsäure : Bild. 555.
Dijodchrysin : Bild. 862.
Dijodhydrin : Unters. 325.
Dijodnitrophenole : Bild., Eig. 414.
Dijodoxybenzoësäure : Bild. 621.
Dijodparaoxybenzoësäure : Bild. 622.
Dijodsalicylsäure : Bild. 622.
Dimethylamidoanissäuremethyläther : Bild., Eig. 786.
Dimethylamidobenzoësäure : Bild., Eig. 785.
Dimethylamidobenzoësäuremethyläther : Bild., Eig., Salze, Verh. 785.
Dimethylanilin : Monosulfosäure 664; Oxydation 701.
Dimethyldiäthylmethan, Carbdimethyldiäthyl : Vork. 844.
Dimethylisopropylcarbinol : Darst. 306.
Dimethylmalonsäure : Bild., Eig. 578, 579.
Dimethylphosphinsäure : Chlorid 825.
Dimethylstilben : Darst., Eig., Verh. 381.
Dimethylstilbenbromid : Darst., Eig. 381; Verh. 382.
Dimethyltolan : Bild., Eig. 382.
Di-α-naphtolpyromellitheïnsäure : Bild., Zus. 444.
Dinaphtyldichloräthylen : Bild., Eig. 391.
Dinaphtylketon : Verh. 489.
Dinaphtyltrichloräthan : Darst., Eig., Verh. 390.
Dinatriumplatinsulfoplatinat : Verh. 197.
Dinitranilin : Bild., Verh. 697.
Dinitroanisol : Bild., Eig. 415.
Dinitroazotoluol, β- : Bild., Eig. 725.
Dinitroazoxytoluol, β- : Bild., Eig. 725.
Dinitrobenzol : Bild. 723.
Dinitrobenzophenon : Eig., Verh. 493.
Dinitrobromphenol : Darst., Eig., Salze 411.
Dinitrohephtylsäure : Verh. 590.
Dinitronaphtaline : Darst., Eig., Verh. 386.
Dinitrooxydiphenyl : Darst., Eig., Verh. 438.
Dinitrophenanthren : Bild., Eig. 399.
Dinitrophenanthrenchinon : Bild., Eig. 511.

Dinitrophenoläther : Bild., Eig., Sulfosäure 415.
Dinitropodocarbinsäure : Darst., Eig. 644; Salze, Verh. 645.
Dinitrostilben : Darst., Eig., Verh. 876.
Dinitrosulfocarbanilid : Bild., Eig. 775.
Dinitroxylol : Bild., Eig. 857.
Diorit : Zus. 1215, 1216, 1217, 1218.
Dioxyadipinsäure : Bild., Baryumsalz 600.
Dioxymorphin : Verh. 818.
Dioxynaphtol : Bild. 448.
Dioxytrinitroazobenzol : Darst., Eig., Verh. 723.
Diparatolylketon : Bild., Oxydation 496.
Diphenol : Nichtbild. 437; Darst. 438; Eig., Krystallf., Verh. 439.
Diphensäure : Eig., Salze 685.
Diphenyl : Bild. 348, 352, 501, 508, 512; Siedep. 874; Sulfosäuren 680.
Diphenyläthan : Darst. 876; Eig., Verh. 877.
Diphenylamin : Schmelzp., Verh. 704.
Diphenylcyanamid : Bild., Eig., salzs., Verh. 768.
Diphenyldibromäthylen : Bild., Eig., Verh. 880.
Diphenyldichloräthan : Bild. 878.
Diphenyldichloräthylen : Bild., Eig., Krystallf. 878.
Diphenylenmethan : Bild., Eig. 874.
Diphenylessigsäure : Synthese, Eig. 686; Salze, Aether, Verh. 687.
Diphenylglycolsäure : Bild., Identität mit Benzilsäure 687.
Diphenylharnstoff, Carbanilid : Bild. 737; Verh. 768.
Diphenylketon : Bild., Eig. 483, 486.
Diphenylketonbenzoat : Bild., Eig. 488.
Diphenylmethan : Verb. mit Formaldehyd 350; Bild., Eig. 874, 493.
Diphenylmonosulfosäure : Salze 681.
Diphenylschwefelharnstoff : Bild., Verh. 770.
Diphenylsulfoharnstoff : Entschwefelung 768.
Diphenyltribromäthan : Darst., Eig., Krystallf., Verh. 879.
Diphenyltrichloräthan : Verh., Eig. 878, 879.
Diphenylurethan : Bild., Eig. 704.
Dipropargyl, Diallylenyl : Darst., Eig., Dampfd., Verh. 842; Kupfer- u. Silberverb. 843.
Dipropargyltetrabromid : Darst., Eig. 843.
Dipropylen : Bild., Eig. 820.
Dipropylphosphin, Iso- : Darst. 820; Eig. 821; Verh. 821, 825.
Dipropylphosphinsäure : Bild., Eig. 825.
Dipseudopropylketon : Bild., Oxydation 495.
Dipseudotolylcarbamid : Bild., Eig., Verh. 709.
Dipseudotolylschwefelharnstoff : Bild. 709, 710.
Dissociation : des rothen Quecksilberoxyds 110; des Phosphorpentachlorids 111; von Metallcarbonaten 112; des Mangancarbonats 112; des Silberoxyds u. -Carbonats 113; des Bleicarbonats 113; des Chlorcalciumammoniaks 113; des Calciumcarbonats 113; des Vierfach-Chlorschwefels 114; gelöster Ammoniumsalze 114; siedender Chlorcalciumlösungen 114; Theorie 114.
Ditereben, Colophen : Bild., Zus., Eig. 871.
Ditolylamin : Bild., Eig., Verh. 710.
Dolerit : Vork., Zus. 1221.
Dolomit : Zus. 1192; Vork., Zus., mikroskop. Unters. 1227, 1228; Anw. 1228.
Domeykit : Vork., Zus. 1144.
Donaueschingen : Gesteine 1208.
Dudleyit : Vork. 1155; Zus. 1159.
Dünger : Best. des Stickstoffs 916; Wirk. auf den Ackerboden 1046; Handel mit künstlichem 1047; Fabrikation aus Fleischabfällen 1047; Werthbest. 1047; Zus. ausgelauchter Holzasche 1048, von Kalidünger 1048; Phosphate 1049; Abfälle 1049 bis 1051.
Dynamit : Anal. 954; Prüf. 1027; Explosionsbedingungen 1028; Explosionskraft 1030.

Ehlit : Zus. 1187.
Eier : Stärkmehlgehalt 828; Faulen 884; Anw., Conservation 1057.
Eieralbumin : Zus. 836 bis 839.
Eis : Verh. 23; Darst. 1010; Krystallf. 1160.
Eisen : Verh. 120; Eig. 122, 132; Magnetisirbarkeit 132; angebliche Spectrallinie 150; Demonstration der Verbrennung 181; Anw. von Eisenschwamm zur Reinigung von Trinkwasser 184; Funde 248; Verh. gegen

Säuren 268; Einw. eines an Schwefelwasserstoff reichen Mineralwassers auf ein eisernes Rohr 264; Best. des Schwefels 909; Best. 935; Verkupfern, Verzinkung 1007.
Eisenerze : Vork., Zus. 1088, 1194.
Eisenoxyd : Verh. 247; Einw. auf Kohle 263; Bild. von magnetischem 265; Verb. mit Kalk 268; Scheid. von Thonerde 934; Best. in Phosphaten 934; dialysirtes als Beize 1111.
Eisenphosphid : Darst., Zus., Eig. 267.
Eisenpräparate : der Pharm. Germ. 267; Eisenjodid 267.
Eisenspath : Vork. 1194.
Eisessig, siehe Essigsäure.
Eismaschine : Betrieb u. Wirk. 1010.
Eissigsäure : Bild. 800.
Eisspath : Anw. 146.
Eiweifs : Verh. 829; Zers. 835; Zus. 836 bis 839; Verh. 839.
Eiweifskörper : Zers. 835; Zus. 836 bis 839; Verb. 839; Const. 840; Verh. 883; Best. des Stickstoffs 915.
Ekebergit : Vork., Zus. 1170.
Elektricität : Beziehung zwischen Wärme u. Elektricität 117; diëlektrischer Zustand 117; condensirte elektrische Ausströmung 118; chem. Wirk. der elektrischen Ausströmung 119; Elektrocapillarwirk. 120; Capillarelektrometer 120; constante Elektrocapillarsäulen 120; elektromotorische u. thermoëlektrische Kräfte einiger Metalllegirungen im Contact mit Kupfer 121; Einflufs der Erwärmung auf die elektromotorische Kraft 122; elektromotorische Kraft zwischen Wasser u. Salzlösungen 123; elektromotorische Kraft sehr dünner Gasschichten auf Metallplatten 124; elektrochem. Erscheinungen 124; elektrochem. Aeq. des Silbers 125, des Wassers 125; elektrochem. Verh. von Metallen 125; scheinbar unbegrenzt lange Fortdauer des polarisirenden Stroms 125; elektrolyt. Convection 126; Impulsion des Quecksilbers 126; Maafseinheit für elektromotorische Kräfte 127; elektromotorische Kraft der Pincus'schen Säule 127; Rolle der Hyperoxyde in der Volta'schen Kette 127; Salz für Sandbatterie 128; starke constante Kette 128; Daniell'sche Kette 129; Chromsäureelemente 129; Grove'sche Batterie 129; Thermokette aus Eisen u. Bleiglanz 129; Luftbatterie 129; Wirk. des Lichts auf den elektrischen Widerstand des Selens 130; Zerstäubung metallischer Elektroden im galvanischen Lichtbogen 130; Wirk. des Inductionsfunkens auf Mischungen von Knallgas u. atmosphärischer Luft 130; Wirk. des elektrischen Funkens 131; Spectrum des elektrischen Kohlenlichts 150; Spectren mittels des Inductionsfunkens 151.
Elemente : Natur derselben 10; natürliches System 10; Härte, spec. Gew. und Atomgewicht der metallischen 10; Const. elementarer Moleküle 11; Vork. u. Zustand in den Atmosphären der Gestirne 153; Untersch. der Elemente der Phosphorgruppe von den Halogenen 180.
Ellagsäure : Const., Verh. 638.
Emanationen, des Vesuvs : Zus. 1229.
Emerylith : Vork., Zus. 1174.
Emetin : Best. 963.
Enargit : Vork., Zus. 1148.
Energie : der Imponderabilien 51.
Enstatit : Vork., Zus. 1163, 1249.
Ephesit : Vork. 1153; Zus. 1157.
Epichlorhydrin : Einw. auf Blausäure 293.
Epicyanhydrin : Darst., Eig., Verh. 325; Darst., Verh. 566.
Epidot : Vork., Zus. 1171.
Epidotfels : Vork. 1215; Zus. 1216.
Epihydrincarbonsäure : Bild. 325; Darst., Eig. 566; Verh. 567.
Erbium : Spectrum der Erbinerde 150; Verb., Atomgew. 268.
Erde : Dichtigkeit 14.
Erdnufsöl : Erk. 956.
Erigeron canadense : Verfälschung des Oels 866.
Erlan : Zus. 1203.
Erstarrungstemperatur : von Essigsäure-Wasser-Mischungen 24.
Eruptivgesteine : Zus. 1218, 1219.
Erythrit : Verh. 338.
Erythrophensäure : Bild., Eig. 705.
Erze : Best. des Mangans 936; Best. des Blei's in schwefelhaltenden 940.
Essigsäure : Siedepunkte gechlorter Essigsäureverbindungen 30; Lösungswärme 69, 76; Wärmeentwicklung bei der Hydratbild. 79; Bild.-wärme

fester Salze 108; Verh. gegen elektrische Ausströmung 118; Bild. 583; Darst. 533; Prüf. des Eisessigs auf Empyreuma 955.
Essigsäure-Aethyläther : Verb. mit Titanchlorid 515.
Essigsäurebenzylphenoläther : Bild., Eig., Verh. 440.
Essigsäure-Butyläther : Lichtbrechung 136.
Essigsäure-Phenoläther : Bild. 405.
Essigsäure-Phenylpropyläther : Bild., Eig. 400.
Essigsäure-Propargyläther : Bild., Eig. 381.
Essigsäure-Trinitrophenoläther, Acetylpikrat : Darst. 415; Eig., Verh., Bild. 416.
Essigsäure-Wasser-Mischungen : Erstp. 24.
Essigs. Baryt : Lösungswärme 67, 68, 77; Wärmeentwicklung bei der Hydratbild. 79; Bild.-wärme 80.
Essigs. Blei : Verh. gegen Schwefelkalium 244; Lösungswärme 67, 77; Wärmeentwicklung bei der Hydratbild. 79; Bild.-wärme 80.
Essigs. Cyanin : Verh. gegen Seide 181.
Essigs. Erbiumoxyd : Lösungswärme 67.
Essigs. Kali : Lösungswärme 77; Bild.-wärme 80; therm. Verh. 105; übersättigte Lösungen 105; Bild.-wärme 105.
Essigs. Kalk : Lösungswärme 77; Wärmeentwicklung bei der Hydratbild. 79; Bild.-wärme 80.
Essigs. Kupfer : Verh. 278, 279; Lösungswärme 67, 77; Wärmeentwicklung bei der Hydratbild. 79; Bild.-wärme 80.
Essigs. Manganoxydul : Lösungswärme 77.
Essigs. Natrium : Einw. auf Mangansulfat 48; Lösungswärme 67, 68; Wärmeentwicklung bei der Hydratbild. 79; Bild.-wärme 80; therm. Verh. 105; Bild.-wärme 106.
Essigs. Salze : Lösungswärme 67, 77; Lösungsfähigkeit der Lösungen gegenüber schwefels. Blei 278.
Essigs. Silber : Lösungswärme 77; Lösung in verdünnter Salpetersäure 94.
Essigs. Strontian : Lösungswärme 77; Wärmeentwicklung bei der Hydratbild. 79; Bild.-wärme 80.
Essigs. Zinkoxyd : Wärmeentwicklung bei der Hydratbild. 79; Bild.-wärme 80.
Essigschwefelsäure : Verh. 658.
Eucalyptol : physiologische Wirk. 865.
Eudiometer : zur Gasanal. 983.
Eukrit : Vork. 1217.
Euphyllit : Vork. 1155.
Eurit : Vork., Zus. 1215.
Explosion : verglichen mit der Krystallisation übersättigter Lösungen 47; Vermeidung von Explosionen beim Gebrauche von Wasserstoff-Entwicklungsapparaten 181; durch Wasserdampf 1009; von Mehl 1067.
Explosive Substanzen : Verh. 1026; Verbrennungswärme, Explosionskraft 1028; neue Explosivkörper 1031.
Extraction : Apparat 986, 987.

Färberei : 1110 bis 1128; Türkischrothfärberei 1110; Färberei mit Brocatfarben 1126, von Handschuhen 1126.
Fäulniſs : der Eier, im Organismus 884.
Farbe : Chromatismus von Eisenchloridlösungen 39.
Farbstoffe : quantitative Spectralanal. von Farbstofflösungen 147; rother Farbstoff der Thamusbeeren 858, gelber aus den Knospen von Populusarten 861; Werthbest. der Anilinfarbstoffe 959; Best. 971; Antimonblau 1113; Indigo 1114; Theerfarben 1115; Anilinfarben 1115; Alizarin 1115; Geschichte der Krappfarben 1122; Erk. 1124; Verh. gegen Sonnenlicht 1124; Prüf. 1124; Stempelfarbe 1129.
Faserquarz : Vork., Bild., Zus. 1149; Pseudom. nach Krakydolith 1203.
Federn : Färben von Schmuckfedern 1127.
Feldspath : Vork., Zus. 1152, 1156, 1166.
Feldspaththeorie : 1165; Best. 1165; Einschlüsse 1166.
Felsit : Vork. 1215; Zus. 1216.
Fermente : 885 bis 887.
Ferridcyankalium, rothes Blutlaugensalz : Verh. 245.
Ferrocyanberyllium : Zus. 258.
Fett : Best. 974; Zers. 1060.
Fibrin, Blut- : Eisengehalt 874.
Fibrin, künstliches : Anw. 839.
Fibroïn : Verh. 881.
Fibrolith : Vork. 1152; Zus. 1156.

Filter : poröse Filter aus silicatisirter Kohle zur Reinigung von Wässern 183; Darst. plastischer Kohlefilter 1010.
Filtriren : Apparate 986.
Filz : Fabrikation 1064; Färben 1127.
Firnifs : Weingeistfirnifs 1103.
Fische : Athmung 871; Zus. der Flüssigkeiten 882.
Flamme : unverbranntes Gas in der Leuchtgasflamme 177; von comprimirtem Leuchtgas 1100; Vorgänge 1101.
Flavokobalt : Zus. 270.
Fleisch : Werth des Fleischextracts 1053, 1054; Darst. des Fleischextracts 1054; Färbung durch Anilinfarben 1054; Fabrikation von präservirtem Fleisch 1055; Fleischmehl 1057.
Fleischbrühe : Conservirung 1056.
Fleischextract : Eig. 875; Zus. 983.
Fleischmilchsäure : Zus. 555, 560.
Flüssigkeiten : Absorption durch Holzkohle 23; Zusammendrückung 24; Oberflächensähigkeit 25; Cohäsion 26; Flüssigkeitsschichten auf der Oberfläche fester Körper 26; Bewegung gewisser Flüssigkeiten auf der Wasseroberfläche 26; Capillarität 26; Best. des sp. G. 27; sp. W. und Mischungswärme von Flüssigkeitsgemischen 58; Mischapparat 984.
Fluorammonium : Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen 88.
Fluorbaryum : Darst. des krystallisirten 252; Darst. einer krystallisirten Verb. mit schwefels. Kalk 253.
Fluorberyllium : Verb. mit Fluorkalium, mit Fluornatrium, mit Fluorammonium 259.
Fluorcalcium : künstl. Darst. des krystallisirten 252.
Fluorescenz : siehe Licht.
Fluorkalium : Volumänderung u. Wärmeentwicklung beim Lösen 88.
Fluornatrium : Volumänderung u. Wärmeentwicklung beim Lösen 88.
Fluorsilicium-Fluorammonium : opt. Eig. 139.
Fluorsilicium-Fluorkobalt : opt. Eig. 140.
Fluorsilicium-Fluorkupfer : opt. Eig. 140.
Fluorsilicium-Fluormagnesium : opt. Eig. 140.
Fluorsilicium-Fluormangan : opt. Eig. 140.
Fluorsilicium-Fluornickel : opt. Eig. 140.
Fluorsilicium-Fluorzink : opt. Eig. 140.
Flufsspath : opt. Verh. 157.
Formaldehyd : Bild., Verh. 350; Verh. mit Benzol, mit Diphenylmethan 350, mit Diphenyl 351.
Formentrisulfonsäure : Bild., Salze, Identität mit Methintrisulfonsäure 647.
Frangulin : Darst. 835.
Frangulinsäure : Bild. 447; Darst., Eig. 448; Verh., Derivate 449.
Franklinit : Pseudom. nach Kalkspath 1205.
Frosch : Athmung 871.
Fruchtsäfte : Erk. von Fuchsin 959.
Fuchsin : Darst. 720; Erk. in Fruchtsäften 959.
Fumarsäure : Bild. 602.
Fumarsäurealdehyd : Bild. 602.
Fuselöl : Nachw. im Alkohol 953; Best. des Aethylalkohols 953.

Gabbro : Vork., Zus. 1214.
Gährung : alkoholische durch Mucor Mucedo 885; Einflufs des Drucks 886; gährungswidrige Mittel 886.
Gährungsgummi : Darst., Eig., Verh. 830.
Galle : Eig. 877; Zus. 878, 880; Gallenprobe 977.
Gallussäure : Verh. 624, 678.
Galmeilager : 1209.
Galvanoplastik : 1007.
Gase : Diffusion 4; Reibung 5; Wärmeleitung 6; Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls und Molekulargewicht 7; innere Arbeit 14; Verbreitung 14; Diffusion 14; Thermodiffusion 15; Transpiration und Reibung 16; Absorption von Gasen durch Holzkohle und Verflüssigung derselben 23; Gasentwicklung aus Lösungen 38, 43; Lösungswärme 69; elektromotorische Kraft sehr dünner Gasschichten auf Metallplatten 124; Spectren 146; Apparate für Anal., Auffangen, Best., Binden lästiger, Entwicklung 984; Gasbrenner 987.
Gebirgsschichten : Ursprung der sedimentären 1207.
Gebläse : 987.
Gefrierpunkt : der Lösungen von Salzgemischen 89.

Gehlenit : Zus. 1170; Vork., Eig. 1170.
Gemüse : Conservirung 1082.
Genufsmittel : Eig. 875.
Gerberei : 1064.
Gerbsäure : Verh., Const. 638; Best. 971.
Gerstenstroh : Zus. 844.
Gespinnstfaser : mikroskop. Unters. 1107.
Gesteine : Anal. 896; Umwandl. 1207; Anal. 1209.
Getreide : Prüf. des Mehls 976; Reinigung 1067; Einmaischen 1075.
Gewebe : Bild. 869; Feuerschutz 1110; Zinnüberzug 1125.
Gewicht, specifisches : Beziehung zur Härte und zum Atomgewicht bei metallischen Elementen 10; sp. G. der Erde 14; Dampfdichte des Phosphorpentachlorids 18, des Kaliums 248; Best. des sp. G. von Flüssigkeiten 27; Dichtigkeitsmaximum des Wassers 28; Pyknometer 988.
Gibbsit : Vork. 1155.
Gifte : Wirk. der Metallgifte 897.
Gilbertit : Zus. 1174.
Glas : Färbungen des Glases durch Insolation 168; Glasflüsse, Flintglas, Crownglas 1041; entglastes Glas 1041; Färbung von goldhaltigem Glas 1042; Mousselinglas 1042; Anw. der Manganlaugen 1042.
Glasthränen : Zerfallen 18.
Glasur : auf Thongeschirr 1040.
Glimmer : Zus. 1178.
Glimmerporphyr : Vork., Zus. 1218.
Glutaminsäure : Bild., Verb. 836.
Glutin : Zus. 836 bis 839.
Glycerin : Verh. 131; Synthese 822; Eig. der Krystalle 828; Verh. gegen Schwefelnatrium 828; Umwandl. in Aceton 328; Best. 954; Lösungsfähigkeit, Wassergehalt 1068.
Glycerinjodpropionsäure : Umwandl. in Acrylsäure 568.
Glycerinsäure : Const. 827, 555.
Glycerinsäure, Chloranhydrid : Zers. 550 bis 552.
Glyceryltriamin : Bild. 822.
Glycidamin : Unters. 688.
Glycocoll : Synthese 745; Verh. 759.
Glycogen : Bild. in der Leber 878.
Glycolacetochlorhydrin : Darst., Eig., Dampfd. 820.
Glycolacetojodhydrin : Bild. 820.
Glycoläther : Nichtbild. 818.
Glycolinsäure : vermeintliche 542.
Glycolmercaptan : Bild. 818.
Glycolsäure : Bild. 817; Identität bei verschiedenem Ursprung 537; Salze, Anhydrid, Aether, Verh. 538 bis 540; Bild. 542.
Glycolylsulfoharnstoff, Sulfhydantoïn : Darst., Eig., Verh., salzs. u. Platin-Doppelsalz 765 bis 767.
Glycose : Vork. 854.
Glycyrretin : Bild. 847.
Glycyrrhizin : Verh. 847.
Glyoxal : Verh. 464.
Gneifs : Vork., sp. G., Zus. 1209.
Gneifsgranulit : Vork., Zus. 1211.
Gold : Erk., Best. 947; Gewg. 989; Goldmünzen 990; Darst. von Polirgold 1041; Vork., Zus., Krystallf. 1139.
Goldchlorid : Lösungswärme 66.
Goldpurpur : Zus. 291.
Gossypium herbaceum : Bestandtheil 859.
Granat : Vork., Zus. 1171.
Granit : Vork. 1210.
Granitsyenit : Vork. 1210.
Granulite : Vork., Zus. 1210.
Graphit : Const. 11; Glühverlust, Verbrennungsrückstand, sp. G. 239; Darst. von reinem 240; Glühverlust, Zus., sp. G. 1137.
Graphitsäure : Eig., Verh. 240.
Grünsteintrachyt : Vork., Verh., Zus. 1219.
Guajakharz : Bläuung durch Ozon 194; Verh. 867.
Guajakonsäure : Verh. 867.
Guanidin : Bild. 687, 748.
Guano : Best. der Phosphorsäure 921; Vork. von Vogelsäure (acide avique) 1047.
Gummi : Darst., Eig., Verh. von Gährungsgummi 880; Rübengummi 1071; vgl. auch Hartgummi.
Gummisäure, aus Runkelrüben : Identität mit Arabinsäure, Eig., Darst. 880.
Gufs : von Metallen im Vacuum 1008.
Gufseisen, Roheisen : Product beim Auflösen in Säuren 299; Best. des Schwefels 909; Best. des Kohlenstoffs 927, 928; Best. des Mangans 936; Gasentwicklung aus dem flüssigen Roheisen 995; Gasabsorption durch Roh-

eisen 997; Eig. für den Bessemerprocefs 998; Darst. von siliciumreichem Roheisen 999; Granulirung 1000; Anbrand beim Eisengufs 1001; Darst. u. Zus. von hämmerbarem 1002; Umwandl. in Stahl 1003, 1005; Härten von weichem 1005.
Gymnit : Vork., Bild. 1166.
Gyps : Verh. 121; Lösl. 253, 256; Lösl. in Glycerin 1063.

Haare : Enthaarung 1064; Beizen 1064; Färben 1127.
Haasen : Beizen der Haare 1064.
Hämatoxylin : Beziehung 847.
Hämoglobin : Vork. 875; Verh. 883; Best. 982.
Härte : Beziehung zu spec. Gew. und Atomgewicht bei metallischen Elementen 10.
Hafer : Wasserkultur 1042; Zus. des Mehls 1067.
Haifisch : Zus. der Flüssigkeiten 882.
Halhydratwasser : 1135.
Halogene : Verh. gegen die Elemente der Phosphorgruppe 180.
Hanföl : Verh. 1069.
Harn : Bestandtheil 876; Nachweis von Quecksilber 945; Unters. 978; Best. von Jod 978; Zuckerbest. 978.
Harnsäure : Verh. 753; Best. 990.
Harnsteine : Zus. 877, 980.
Harnstoff : Verh. gegen Propylalkohol 748; Einw. auf Amidosäuren 761, auf Anhydride 761; Bild. 877; Verh., Vork. 877; Verh. 914; Best. 978.
Harnstoffbenzoësäure : Bild., Eig. 772.
Hartgummi : Wärmeausdehnung 55.
Harzöl : Verh. 956; Anw. 1094.
Hausenblase : Eig. 883.
Heber : 987.
Hebronit : Zus. 1189.
Hefe : Conservirung 886.
Helenin : Zus., Eig. 498.
Helianthus annuus : Bestandtheil 859.
Heptan : Darst., Eig., Verh. 343.
Heptylalkohole : Darst., Eig., Verh. 343.
Heptylalkohol, normaler : Darst., Eig. 347; Bild., Eig. 611.
Heptylalkohol, primärer, Isönanthylalkohol : Bild., Const. 346.
Heptylalkohol, primärer u. secundärer : Bild. 343.
Heptylchloride : Darst., Eig., Verh. 344.
Heptylene : Darst., Eig., Verh. 343, 344, 345.
Heptylsäure : Darst. 609; Eig., Aether, Salze 610.
Hesperiden : Vork., Zus., Eig., Verh. 369; Vork. 864.
Hesperidencymol : Darst., Eig., Verh. 366.
Hesperisinsäure : Bild., Zus. 370.
Hessit : Vork., Zus. 1141, 1143.
Heu : Zus. 847.
Hexachlorbenzol : Bild. 353.
Hexahydroïsoxylol : Darst., Eig., Dampfd., Verh. 358.
Hexaoxydiphenyl : Bild. 507; Darst., Eig., Verh., Const. 508.
Hexapropylen : Bild. 321.
Hexylalkohol : Darst., Eig., Verh. 338.
Hexylen : Darst., Eig. 338.
Hexyljodüre : Identität, Darst., Eig., Verh. 337, 338.
Hippursäure : Vork. im Harn 870.
Hohofenschlacken : Best. des Eisens 936.
Hollunder : Zus. des Marks 844.
Holz : Explosivkörper aus Holzzeug 1031; Verkohlung 1083; Conservirung 1105; Papierfabrikation aus Holz 1105.
Holzasche : Zus. ausgelauchter 1048.
Holzgeist, käuflicher : Best. des Methylalkohols 951.
Holzkohle : Absorption von Gasen durch Holzkohle 23.
Holzs. Eisen : Anw. 1111.
Homolactinsäure : Identität mit Glycolsäure 537.
Honig : Reinigung 1066.
Hopfen : Prüf. 977.
Hopfenextract : Darst. 1077.
Horbachit : Vork., Eig., Zus. 1147.
Hornblende : Vork. 1162; Zus. 1163.
Hornfelstrachyt : Vork., Zus. 1220.
Hornsteinporphyr : Vork., Zus. 1218.
Hühnereiweifs : Anw. 839; Verh. 893.
Humussäure : Darst., Zus., Eig., Verh., Verh. 844.
Humussubstanzen : Const. 730.
Hydacrylsäure, Aethylenmilchsäure : Bild., Eig. 553; Salze, Verh. 554; Const. 327, 555.
Hydantoïnsäure : Bild. 759.
Hydrastin : Eig., Zus., Darst. 819.

Hydrastis canadensis : drittes Alkaloïd 819.
Hydrate : Wärmeentwicklung bei der Bild. krystallisirter 79.
Hydrazotoluol, α- : Verh. 725.
Hydrobenzamid : Verh. 713.
Hydrobenzoïn, Stilbenalkohol : Verh. 478; Const. 479.
Hydrobenzoïnchlorid : Verh. 478.
Hydrocarbol : Darst., Eig., Verh. 428.
Hydrochinon, Phtaleïn desselben : Bild., Eig. 453; Verh., Verb. 454; Const. 455.
Hydrocinchonin : Bild., Eig., Salze, Verh. 798; Darst. 801; Eig., schwefels., Verh. 802.
Hydrocinchonin, krystallisirtes : Darst. 801; Eig., schwefels., Verh. 802.
Hydrocinchonin, unkrystallisirbares : Darst., Eig., Verh., Nitroverb. 803; sechsfach-gechlortes 804; Verh. gegen Aethylbromid 805.
Hydrocörulignon : Darst. 505; Eig., Krystallf., Verh., Verb., Const. 507 bis 509.
Hydrocotarnin : physiolog. Wirk. 818.
Hydroïsopyromellithsäure : 688.
Hydromellophansäure : Bild. 688.
Hydromuconsäure : Bild., Verh. 600.
Hydronaphtochinon : Bild., Eig., Verh. 510.
Hydropyromellithsäure : Bild. 688.
Hydrosantonin : Bild. 845.
Hydroschwefligs. Natrium : Verh. gegen Sauerstoff 204.
Hydrosorbinsäure : Bild., Verh. 606; Const. 607.
Hydrotachylyt : Selbständigkeit 1221.
Hydrouvitinsäure : Bild. 562.
Hydrovinsäure : Verh. des Barytsalzes 561.
Hydroxylamin : Bild. 786; amidartige Derivate 787.
Hygrophilit : Vork., Eig., Zus., Verh. 1177.
Hyoscyamin : Wirk. 898.
Hyperoxyde : Rolle derselben in der Volta'schen Kette 127.

Igasursäure : Verh. 857.
Imponderabilien : Energie derselben 51.
Indigblau : ohne Indigo 1117.
Indigo : Anw. 1114.
Indium : Vork. 275.
Indiumammoniumalaun : Zus., Eig., Verh. 275.
Indulin : Anw. 1128.
Invertzucker : Best. 966.
Iridium : Ausdehnung einer Legirung mit Platin 291.
Isoadipinsäure : Bild. 469.
Isäthionsäure : Bild. 648.
Isoallylen : Bild., Eig., Verh. 329.
Isoamylbromid : Verh. 336.
Isobuttersäure : Bild. 583, 608.
Isobutyl : organometallische Verb. 520.
Isobutylaldehyd : Verh. 470, 472.
Isobutylalkohol : Bild. 332; Verh. 471; Kohlensäure- u. Sulfokohlensäurederivate 527.
Isobutylbromid : Verh. 332.
Isobutylcarbamat : Bild., Eig. 528.
Isobutyljodid : Verh. 298.
Isobutylphosphinsäure : Bild., Eig. 825.
Isobutylsulfid : Eig. 331.
Isocapronsäure : Bild. 589.
Isocholesterin : Vork., Eig., Aether, Chlorid 801.
Isocitronsäure : Nichtbild. 593; Bild., Eig., Verh. 593.
Isocrotyläther : Verh. 570.
Isodibrombernsteinsäure : Verh. 572.
Isönanthylsäure : Bild. 346; Bild., Eig., Salze 611.
Isoharnsäure : Darst. 753, Eig., Verh. 754.
Isohydrobenzoïnchlorid : Verh. 478.
Isohydropyromellithsäure : Darst., Eig., Verh., Methyläther 688.
Isokreatin : Bild., Eig., Verh. 741; siehe auch Alakreatin.
Isokresol : Vork. 620.
Isomerie : Ursache 12; Umwandl. isomerer Körper 49; geometrische, Orts- u. Kernisomerie 559.
Isonaphtoësäure : Verh. 682.
Isophenol : Vork. 620.
Isophtalsäure : Bild. 354, 617, 618, 629.
Isopropylalkohol : Bild. 298; Darst. 340.
Isopropylphosphinsäure : Darst., Eig., Silbersalz 824.
Isopyromellithsäure : Verh. 688.
Isopyroschleimsäure : Bild. 599; Bild., Eig., Verh. 604.
Isorcin, α- : Eig., Verh. 429.
Isotoluylsäure : Bild. 619.

Isuretin : Verh., Const., Krystallf. 746.
Itaconsäure : Bild. 579; Verh. 583; Const. 585.
Itaconsäureäther : Zus. des vermeintlichen 579; Darst., Eig., Verh. des reinen 580.
Itadibrombrenzweinsäure : Verh. 584.
Itamalsäure : Const. 585.

Jefferisit : Vork. 1153; Zus. 1157.
Jeffersonit : Vork., Zus. 1161.
Jervasäure : Vork., Darst., Eig. 856; Verh., Salze 857.
Jeypoorit : Vork., Zus., Krystallf. 1143.
Jod : Lichtbrechungsvermögen der Verb. 135; Spectrum 149; Nachw., Best. 912; Scheid. von Brom u. Jod 912; Best. im Urin 978.
Jodammonium : Lösungswärme 66; Volumänderung u. Wärmeentwicklung beim Lösen 88; opt. Eig. 139.
Jodarsensäure : Zus., Darst., Eig., Verh., Salze 232.
Jodblei : Verh. 204.
Jodbuttersäureäther : Darst., Eig. 565.
Jod-α-dinitrophenol : Bild., Eig., Kaliumsalz 414.
Jod-β-dinitrophenol : Bild., Eig., Kaliumsalz 413.
Jodeisen, Eisenjodid : Darst., Anw. 267.
Jodessigsäureäther : Verh. gegen Natriumnitroäthan 303.
Jodide : Lösungswärme 66, 77.
Jodkalium : Lösl. 87; Lösungswärme 66, 68, 77; Volumänderung u. Wärmeentwicklung beim Lösen 88; opt. Eig. 139; Wirk. 188; Verh. 245; Prüf. 932; Nachw. im Bromkalium 932; Prüf. auf Bromkalium 933.
Jodmilchsäure : Darst., Eig. 561.
Jodnatrium : Lösungswärme 66, 68, 77; Wärmeentwicklung bei der Hydratbild. 79; Volumänderung u. Wärmeentwicklung beim Lösen 88.
Jodphenole : Meta-, Ortho-, Para- : Bild., Eig., Verh. 413.
Jodphosphonium : Darst. 221.
Jodpropionsäure, β- : Const. 327, 555.
Jodquecksilber, Quecksilberjodid : therm. Verh. gegen Cyankalium 104; Darst. 289.
Jodquecksilber, Quecksilberjodür : Darst., Eig., Verh. des krystallisirten 287; Darst. des jodidfreien 288.
Jodsäure : Lösungswärme 68; Nachw. 912; Scheid. von Ueberjodsäure 913; Best. 913; Verh. 914.
Jods. Kalk : antiseptische Eig. 1052.
Jodsilber : Einw. des Lichts 165, 166.
Jodstärke : Darst., Eig. 828; Verh. 829.
Jodwasserstoff : Const. des gelösten 41; Lösungswärme 69; Absorptionswärme 82; Verdünnungswärme 82; Lösl. 82; Molekularvolum der Lösungen 83; Wärmeentwicklung bei der Einw. auf Oxyde 100.
Jordanit : Krystallf. 1147; Zus. 1148.
Juniperus communis : Zus. der Beeren 858.

Käse : Anal. 975.
Kaffee : Zus. 853; Wirk. 877.
Kaffeeextract : Zus. 1082.
Kaffeesurrogate : Prüf. 973.
Kali : Zustand in Lösungen 84; Scheid. von Natron 930; Beseitigung in Druckfarben 1112.
Kalidünger : Zus. 1048.
Kalihydrat : Wärmeentwicklung bei der Hydratbild. 79; Lösungswärme, Verdünnungswärme 83.
Kalisalze : Lösungswärme 68; Aufnahme durch Pflanzen 841.
Kalium : Lichtbrechungsvermögen 135; Verh. 179; Darst. 247; Dampfdichte 248; Best. 930.
Kalium-Palladium-Sulfopalladat : Verh. 195.
Kalium-Zinnchlorid : Lösungswärme 66.
Kalk : Wärmeentwicklung bei der Hydratbild. 79; Hydratbild.-wärme, Lösungswärme 84; Verb. mit Eisenoxyd 268; Best. 933; Vork., Zus., Bild., mikroskop. Unters. 1227.
Kalkconcretionen : 1208.
Kalkhydrat : Lösungswärme 84.
Kalkspath : opt. Verh. 157; Vork., Krystallf. 1192.
Kalkstein : Bild. 1192.
Kalkuranglimmer : Vork., Bild., Zus. 1188.
Kamille : Bestandtheile des Oels 865.
Kaolin : Vork., Zus., Eig. 1175.
Karakabaum : Bestandth. der Beerenkerne 860.

Karakin : Vork., Darst., Eig., Verh. 860.
Kartoffeln : Solaningehalt der gekeimten 818; Stärkegehalt 849; Zus. der Asche 849; Vork. von Solanin 962.
Kautschuk : Vork., Darst. 1101; Verfälschung 1103; Färben 1127.
Kermes : Darst. 288.
Kerrit : Vork. 1154; Zus. 1158.
Kesselstein : Verhütung der Bild. 1009.
Ketone, aromatische : Synthese 482, 486.
Kieselfluſssäure : Verh. 260.
Kieselguhr : Vork. 1151.
Kieselkupfer : Vork. 1175.
Kieselsäure : Verh. 248; Verkieselung von Holz 243; Einw. auf Alkalicarbonate 243; Best. 929.
Kiesels. Alkalien : Einw. auf Metallsalze 48.
Kiesels. Natron : Verdünnungswärme 71; Wirk. 884; physiol. Wirk., Anw. 1020.
Kieselwismuth : Vork., Eig., Zus. 1165.
Kieselzink : Vork., Zus. 1175.
Kieserit : Vork., Zus. 1201.
Kirschblätter : Zuckergehalt 832.
Kirschlorbeerwasser : Gehalt an Blausäure 855.
Kirschwasser : Fälschung 1080.
Kitt : für Korke 988.
Kjerulfin : Vork. 1185; Eig., Zus. 1186.
Klauenfett : Verh. 956.
Kleber : Zus. 836 bis 839; Eig. 869.
Knallgas : Wirk. des Inductionsfunkens auf Mischungen mit Luft 130.
Knallsäure : Verh., Const. 781.
Knochen : Verh., Zus. 872; Verkohlung 1072.
Knochenkohle : Werthbest. 926; Wirk. bei der Zuckerfabrikation 1072; Wiederbelebung 1074.
Knorpel : Zus. 872.
Kobalt : Eig. 182; Spectren einiger Verb. 150; neue Reihe hexatomischer Verb. 271; Fällung 936; Scheid. von Zink 937.
Königin : Zus., Krystallf. 1199.
Körper, feste : Volumconst. 18; Volumänderung bei der Bild. fester chem. Verb. 18.
Kohle : Einfluſs der Erwärmung auf die elektromotorische Kraft von Kohle in Salpetersäure 122; Spectrum des elektrischen Kohlenlichts 150; Verh. gegen schweflige Säure 209; Einw. auf faulende organ. Subst. 217; Darst. plastischer Kohlefilter 1010; Anw. 1064; Verkohlung von Knochen 1072, von Holz 1083; Zus. fossiler 1084; Veränderung beim Lagern 1088; Verwerthung von Abfällen 1091; Kohle für Zeugdruckereien 1118.
Kohlenoxyd : Molekularverhältnisse 6; Diffusionsverhältnisse 7; Molekulargewicht und Schallgeschwindigkeit 9; Reibungscoëfficient 17; Absorption durch Eisen 997.
Kohlensäure : Molekularverhältnisse 6; Diffusionsverhältnisse 7; Molekulargewicht und Schallgeschwindigkeit 9; Transpiration 16; Reibungscoëfficient 17; Verhältniſs der beiden sp. W. 56, 58; Lösungswärme 69; Zers. durch elektrische Ausströmung 118; Lichtbrechungsvermögen der Verb. 135; Wirk. der verschiedenen Spectralfarben auf die Kohlensäurezerlegung der Pflanzen 167; Erzeugung eines Kohlensäurestroms 241; Best. in der Luft 241; Absorption durch Salzlösungen 242; Verh. 266; Zers. durch grüne Blätter 841; Nachw. 929; Best. 984; Absorption durch Eisen 997; Vork. 1229.
Kohlensäure-Butyläther, normaler : Eig. 331.
Kohlensäure-Propyläther : Bild., Eig. 527.
Kohlens. Alkalien : Einw. auf Metallsalze 48.
Kohlens. Ammoniak : Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen 88; Lösungswärme 92; Volumänderung beim Lösen 93.
Kohlens. Ammoniak, saures : Lösungswärme 78.
Kohlens. Blei : Dissociation 113.
Kohlens. Kali : Verh. gegen schwefels. Ammoniak in Lösung 74.
Kohlens. Kali, saures : Lösungswärme 78.
Kohlens. Kalk : Dissociation 113.
Kohlens. Lithion : Funkenspectrum 152.
Kohlens. Magnesia : Gewg. 1022.
Kohlens. Manganoxydul : Zers. durch Wärme 112.
Kohlens. Natron : Lösungswärme 68; Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen 88; Lösungswärme

92; Volumänderung beim Lösen 93; Darst. des reinen 931.
Kohlens. Natron, saures: Lösungswärme 78.
Kohlens. Salze, der Metalle: Zers. durch Wärme 112.
Kohlens. Silber: Dissociation 118.
Kohlens. Wismuth: der Pharm. Germ. 284.
Kohlenstoff: Const. 11; Verh. gegen Wasserstoff 241; Best. 925 bis 928.
Kohlenwasserstoff: neutraler im Steinkohlentheer 884.
Kohlenwasserstoffe: Abwesenheit in dem aus Zink und verd. Salzsäure dargestellten Wasserstoff 182; Bild. beim Auflösen von Gufseisen in Säuren 800; Oxydationsproducte 800.
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}: Bild. 847.
Kohlenwasserstoffe, aromatische: Verh. 848; Verb. mit Aldehyden u. Alkoholen 850; Bild. 882.
Koks: Entschwefelung 1090.
Kork: sp. G. 844.
Korksäureäthyläther: Bild. 577.
Kornit: Zus. 1203.
Korund: Vork., Zers. 1151; Bild., Umwandl., Vork. 1160.
Krabben: Blut 882.
Kreide: Gewg. von Patentkreide 1022; Zus. 1192.
Kreidekalk: Vork., Zus. 1228.
Krensäure: Beziehung zur Humussäure 844.
Kreosot: Untersch. von Phenol 958.
Kresol: Verh. 426; Bild. 427.
Kresole: Verh. 502 bis 504.
Kresotinsäure: Darst., Eig., Salze, Aether, Amid 625.
Kryptomorphit: Vork., Krystallf., Zus. 1196.
Krystallkunde: Einflufs der Substitution von Chlor und Brom für Wasserstoff auf die Krystallf. von Naphtalinderivaten 1; Isomorphotropie 2; Wärmeleitung in Krystallen 2; Circularpolarisation 2; Krystallgemenge 3; Atlas der Krystallformen 1134; Krystallwasser 1135.
Kumys: Darst. 1060.
Kupfer: Wirk. im Contact mit Metalllegirungen 121; Einflufs der Erwärmung auf die elektromotorische Kraft von Kupfer in Chlornatrium 122, in Kupfervitriol, in Zinkvitriol 123; Lichtbrechungsvermögen 135; Einw. auf Schwefelammonium 245 bis 247: Schädlichkeit bei Wasserleitungen 275; Abscheid. von Silber 290; Verh. gegen Wasser 899; Best. 940; Scheid. von Blei 941; Gewg. 993; Verkupfern 1007; Vork. 1140.
Kupferlasur: Zus., Darst., Bild. 1195.
Kupferoxychlorid: Bild. 279.
Kupferoxyd: Einw. auf Schwefelammonium 246.
Kupferthiuramsulfid: Const. 773.
Kupferuranglimmer: Zus. 1188.

Laboratorium, chemisches: transportabeles 983.
Labrador: Vork., Zus. 1167; Vork. 1221.
Lack: Thonerdeseife als Lack 1103; Trocknen 1103; Mattlack 1104; japanesische Lackwaaren 1104; Frictionssiegellack 1105.
Lackmus: empfindlichere Tinctur 889.
Lactamid: Bild. 762.
Lactarius deliciosus: Bestandth. 863.
Lactid: Bild., Verh. 557; Verh. 762.
Lactophosphate: 560.
Lactophosphors. Kalk: Darst., Anw. 561.
Lacturaminsäure: Darst., Eig., Bild. 757; Salze, Verh. 758.
Lactylharnstoff: Darst., Eig., Const, Bild. 460; Bild. 758.
Laichkraut: Kalkincrustation 843.
Lanarkit: Zus., Krystallf. 1198.
Langit: Zus., Krystallf. 1199.
Lanthan: Atomgew. 262, 263.
Lanthansalze: Verh. 260.
Laterna magica: 988.
Laven: mikroskop. Unters. 1228.
Lazulit: Vork. 1155.
Leadhillit: Vork., Zus. 1200.
Leber: Stärkmehlgehalt 828; Glycogenbild. 873.
Legirungen: Wirk. einiger Metalllegirungen im Contact mit Kupfer 121; quantitative Spectralanal. von Legirungen 158; Unters. 243; spontane Zers. einer Bleilegirung 276; Legirungen von Gold 947; von Silber 947; unedler Metalle 947; stahlartige 1006.
Legumin: Zers. 885.

Leguminosen : Erk. des Mehls 976.
Leim : Fabrikation 1065; als Nahrungsmittel 1066; Verh., Anw. 1128.
Leinen : Färben mit Anilinfarben 1121.
Leinöl : Verh. 1069.
Lepidolith : Anw. 248.
Lesleyit: Vork. 1153; Zus. 1157; Vork., Zus. 1179.
Leuchtgas : Leuchten der Flamme 134; Vork. im inneren dunklen Theil der Leuchtflamme 177; Einfluſs auf die Vegetation 848; Best. des Ammoniaks 917; Gewg. 1096; Reinigung 1097; Schwefelgehalt 1099; Flamme von comprimirtem Leuchtgas 1100; Vorgänge in der Flamme des Bunsen'schen Brenners 1101.
Leucin : Verh. 761; Bild. 836.
Leucit : Krystallf. 1170.
Leukaurin : Zus., Eig., Verh., Verb. 417.
Leukorosolsäure: Bild., Zus., Verh., Const. 419.
Liatris odoratissima: Anw. 859.
Lichenin: Darst., Zus., Verh. 848.
Licht : Circularpolarisation des schwefels. Aethylendiamins 2; Wirk. des Lichts auf den elektrischen Widerstand des Selens 130; Leuchten der Leuchtgasflamme 134; Lichtbrechungsvermögen der metallischen und der metalloïdischen Radicale 135, des Cymens 136, isomerer zusammengesetzter Aether 136; opt. Eig. des Mangan-Wolframs 136, des Kupfervitriols 137, einiger Reihen isomorpher Substanzen 138; farbiges Licht durch elective Reflexion 145; Pleochroïsmus des oxals. Salzes von Kali, Kalk und Chromoxyd 146; spectroskopische Apparate 146; Spectralilluminator 147; quantitative Spectralanal. von Farbstofflösungen 147; Spectronatrometer 147; Spectren der Gase 148, der Metalloïde 149; Grünfärbung der Leuchtgasflamme durch Borsäure u. Spectrum der letzteren 149; Spectrum der Bessemerflamme 150, der Erbinerde 150; angebliche Spectrallinie des Eisens 150; Spectrum des elektrischen Kohlenlichts 150, einiger Kobaltverb. 150, explodirender Schieſsbaumwolle 151, des Nordlichts 151; Spectren mittels des Inductionsfunkens 151, zwischen Bleielektroden 152; Spectrum des Goldchlorids 152; Flammenspectrum von Thalliumsalzen 152; Flammenspectrum von kohlens. Lithion 152; Abhängigkeit des Spectrums chem. Verb. von denjenigen der Bestandtheile 152; ultraviolette Spectren 154; innere Beleuchtung 157; Fluorescenz 157; Fluorescenz u. Absorptionsspectrum des Thallens 158, der Uransalze 158; Phosphorescenz 160; Darst. künstl. Phosphore 160; chem. Intensität des Sonnenlichts 162; Färbungen des Glases durch Insolation 163; Einw. des Lichts auf freies Chlor 164; Wirk. des Sonnenlichts auf schweflige Säure 164; Wirk. des Lichts auf die Haloïdsalze des Silbers 164; Lichtwirk. von Blättern 167; Wirk. der verschiedenen Spectralfarben auf die Kohlensäurezerlegung der Pflanzen 167; Circularpolarisation 169 bis 175; Modification des Soleil'schen Saccharimeters 175; von Pflanzen im Sonnenlicht ausgehauchter Sauerstoff 189; Einw. des Sonnenlichts auf Farbstoffe 1124.
Lichtbilder : Darst. 1129.
Lignit : Zus. 1084, 1088.
Limbachit : Vork. 1176; Zus. 1177.
Linarit : Vork. 1200.
Lithiophorit : Vork. 1161.
Lithium : Lichtbrechungsvermögen 135; Funkenspectrum von kohlens. Lithion 152.
Lithographie : Photolithographie 1131.
Lösungen : Absorption von Ammoniak durch Salzlösungen 33; Transpiration von Salzlösungen 34; Lösl. von Salzgemischen 35; Gefrierpunkt der Lösungen von Salzgemischen 39; Const. der gelösten Wasserstoffsäuren 40; übersättigte Lösungen 42 bis 47; sp. W. von Salzlösungen und Auflösungswärme von Salzen 61; Wärmeentwicklung beim Lösen in Wasser 66, 76; Statik der Salzlösungen 74; Beziehungen zwischen den Lösungswärmen 78; Bild.-wärme, Verdünnungswärme, Molekularvolume der Lösungen der Wasserstoffsäuren 81 bis 83; Lösungswärme von Basen 83; Wärmeverhältnisse beim Auflösen gemischter Salze 85; Volumänderung u. Wärmeentwicklung beim Lösen wasserfreier Salze 87; Dichtigkeitsmodul der Radicale in Lösungen u. Dichtigkeitsneutralität 90; Zustand von Doppelsalzen u. von sauren Salzen in Lösungen 91; Beziehungen verschiedener Eig. 93; therm.

Bedingungen beim Lösen von Niederschlägen durch Säuren 94; Dissociation der Lösungen von Ammoniumsalzen u. siedender Chlorcalciumlösungen 114; Einfluſs der Erwärmung auf die elektromotorische Kraft von Salzlösungen gegen Metalle 123; elektromotorische Kraft zwischen Salzlösungen u. Wasser 123; Einfluſs optisch u. chem. inactiver Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen optisch activer Substanzen 169; Absorption der Kohlensäure durch Salzlösungen 242.
Löthrohr : Gebläse 987.
Luft : Diffusionsverhältnisse 7; Transpiration und Reibungscoëfficient 16, 17; Anw. der Luftreibung bei Meſsinstrumenten 18; Verhältniſs der beiden sp. W. 56, 57; Wirk. des Inductionsfunkens auf Mischungen mit Knallgas 130; Gehalt der Luft an Ammoniak u. Salpetersäure 186; Meerwasserluft 188; Kohlensäuregehalt 241; Desinfection 1051.
Luftpumpe : 985, 986, 988.
Luteokobaltchlorid : Krystallf. 270.
Luxemburg : Gesteine u. Erzablagerungen 1208.

Maconit : Vork. 1154; Zus. 1158.
Magensaft : Zus. beim Rochen 882.
Magnesia : Einw. auf Chlormagnesiumlösung 257; Best. 902; Prüf. auf Kohlensäure 929.
Magnesiasalz : Fällung 933.
Magnesit : Krystallf., Vork., Zus. 1193.
Magnesium : Lichtbrechungsvermögen 135; Best. 934.
Magneteisen : Vork. 1161.
Magnetismus : übereinstimmende Eig. magnetisirbarer Metalle 131; Magnetisirbarkeit von Eisen u. Stahl 132; Wirk. der Magnetisirung 133.
Magnetkies : Vork., Zus., Formel 1147.
Magnus'sche Salz, grünes : Darst. 292.
Malachit : Pseudom. nach Atakamit 1205.
Maleïnsäure : Verh. 13; Bild. 571.
Malonsäure : Bild. 560.
Malzextract : Darst. 1076.
Malztreber : Werth 1076.
Mandelöl : Verh. 1069.
Mandelsäure : Darst. 625; Eig. 626.
Mangan : Lichtbrechungsvermögen 135; Fällung 984; colorimetr. Best. im Eisen, Stahl und in Erzen 936; Anw., Gewg. 995; Anw. der Manganlauge in der Glasindustrie 1042.
Mangangranat : Vork., Zus. 1171.
Manganhyperoxyd : therm. Reactionsconstante als Oxydationsmittel 99: Verh. 247.
Mangankiesel : Vork. 1161.
Manganophyll : Zus. 1174.
Manganoxydhydrat : Pseudom. nach Kalkspath 1205.
Manganoxydul : Verh. 247.
Mangan-Wolfram : opt. Eig. 136.
Manna : calabrische 855.
Mannit : Vork. 829.
Margarit : Vork. 1154; Zus. 1158; Vork., Zus. 1174.
Mark, Pflanzen- : Zus. 844.
Materie : Festigkeit 4.
Matezit : Vork., Eig., Verh. 834.
Matezodambose : Bild., Eig., Verh. 834.
Maxit : Vork., Eig., Krystallf., Zus. 1200.
Medullose : Vork. 844.
Mehl : Prüf. 975; Explosion 1067; Zus. des Hafermehls 1067.
Mejonit : Vork. 1170.
Melasse : Zuckergewg. 1075.
Mellithsäure : Verh. 634.
Mellophansäure : Eig. 633.
Melonit : Vork., Zus. 1141, 1143.
Mennige : in rothen Oblaten 277.
Mercaptan des Glycols : Bild. 313.
Mesaconsäure : Bild., Eig. 579, 580; Elektrolyse 581.
Mesaconsäureäther ; Darst., Eig. 580.
Mesitylen : Verb. mit Alkoholen 351.
Mesitylenchinhydron : Bild., Eig. 504.
Mesitylenchinon : Anw. 890.
Mesitylenchinon, vermeintliches : Bild., Eig., Verh, 504.
Mesitylenhydrochinon : Bild. 504.
Mesocamphersäure : Bild., Verh. 631.
Messing : stahlblaue Färbung 1007.
Metaamidophenol : Verh. 728.
Metaazobenzoësäure : Verh., Eig. 728.
Metabrombenzoësäure : Bild. 354.
Metabromtoluol : Bild., Eig. 357.
Metabromtoluolsulfosäure : Bild., Eig. 661.
Metachloramidonitrophenol : Salze 781.
Metachlordinitrophenol : Verh. 781.

Metachlororthoamidobenzoësäure : Bild., Eig., Verh. 621.
Metachlororthonitrobenzoësäure : Bild., Eig., Verh. 621.
Metachlororthoxybenzoësäure, Chlorsalicylsäure : Bild., Eig. 621.
Metadiamidobenzol : Darst. 707.
Metakresol : Darst., Verh. 502.
Metalle : Wirk. einiger Metalllegirungen im Contact mit Kupfer 121; Einfluſs der Erwärmung auf die elektromotorische Kraft der Metalle 123; elektromotorische Kraft sehr dünner Gasschichten auf Metallplatten 124; Zerstäubung metallischer Elektroden im galvanischen Lichtbogen 130; Eig. der magnetisirbaren 131; Lichtbrechungsvermögen der metallischen Radicale 135; Apparat zur Objectivdarstellung der Metallspectren 147; Spectren von Metallen 153; Zustand in den Atmosphären der Sonne u. anderer Sterne 158; Nachw. 892; Wirk. der Metallgifte 897; Verh. gegen Wasser 899; Metallüberzüge 1007; Guſs im Vacuum 1008.
Metalloïde : Affinität zu Sauerstoff 108, 109; Lichtbrechungsvermögen der metalloïdischen Radicale 135; Spectren 149; Zustand in den Atmosphären der Sonne u. anderer Sterne 158.
Metallsalze : Verh. gegen Alkalisalze 48.
Metamorphismus : 1207.
Metaphosphorsäure : Bild. 226, 227; Einw. auf gewöhnliche Phosphorsäure 227; Verh. gegen Phosphorchlorid 227.
Metasulfophenolkalium : Verh. 666.
Metatoluidin : Darst. 708.
Metatoluylsäure : Verh., Eig., Baryumsalz 624.
Metazinnabarit : Krystallf. 1146.
Meteoriten : Systematik, Structur 1248; Vork., Zus. 1250.
Methan : Oxydation 300; Bild. 307; Verh. 319.
Methanthrol : Bild., Zus., Eig. 428, 429.
Methintrisulfonsäure : Bild. 647.
Methyläther : Reibungscoëfficient 17.
Methyläthylessigsäure : versuchte Synthese 576.
Methyläthylisopropylmethan : Vork. 344.
Methyläthylpropylbutylphosphoniumjodid : Darst. 828.
Methylalizarin : Darst. 446; Eig. 447.
Methylalkohol : Bild. 526; Verh. gegen Schwefelsäureanhydrid 649, 650; Best. im Holzgeist 951.
Methylamylcarbinol : Bild. 346.
Methylamylketon : Bild., Eig. 346.
Methylamin : Bild. 311; Vork. 686, 687; Verh. 687; schwefels. 687; Methylaminalaun 687.
Methylanilin : Anw., Verh., Prüf. 692; Darst. 703; bei der Darst. entstehende Nitrilbase 703.
Methylanilinviolett : Verh. 704.
Methylchloracetol : Bild. 321.
Methylchlorid : Reibungscoëfficient 17.
Methylcyanamid : Verh. 748.
Methylenbromid : Verh. 301.
Methylenchloroacetat : Darst. 312; Eig., Dampfd., Verh. 313.
Methylendiacetat : Bild. 313.
Methylenmonohydrat : Verh. gegen elektrische Ausströmung bei Gegenwart von Wasser 119.
Methylgrün : Darst. 1116; Färben von Wolle 1116.
Methylguanidin : Bild., Const., Eig. 687.
Methylhydantoïn : Bild. 761.
Methylisäthionsäure : siehe Oxymethansulfonsäure.
Methylkresotins. Kalium : Bild., Verh. 625.
Methylnitrolsäure : Bild., Eig. 305.
Methylnonylketon, Rautenöl : Oxydationsproducte 482.
Methyloxysulfobenzid : Bild., Eig., Verh. 672.
Methylphosphin : Bild. 824.
Methylphosphinsäure : Chlorid 825.
Methylpropylphosphin : Bild., Eig., Dampfd. 823.
Methylsulfid : Verb. mit Bromessigsäure 534.
Methyltoluidin : Verh. 692.
Methyltributylphosphoniumjodid : Darst., Eig. 823.
Mikrosommit : Vork. 1182; Krystallf., Eig., Zus. 1183.
Mikrozymen : Vork., Wirk., Umwandl. 887.
Milarit : Zus. 1173.
Milch : Zus. 875 : Reaction 875; Gerinnen 876, 887; Zus. 876; Prüf. 974.

Milchsäuren, isomere : 553 bis 561.
Mineralien : Umwandl. 1207.
Mineralöl : siehe Petroleum.
Mineralschmieröl : Fabrikation 1093; Brauchbarkeit 1094.
Mittletonit : Vork., Abstammung 1202.
Mörtel : Selenitmörtel 1034.
Mohn : Anbau für Opium 853.
Mohnöl : Verh. 1069.
Moleküle : Molekularvolum der Lösungen der Wasserstoffsäuren 81; experimentelle Grundlagen bezüglich der Molekularbewegungen 4 bis 7; Molekulargewicht und Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls bei Gasen 7; das Molekül eine rotirende Atomenscheibe 10; molokulare Rotation 10; Molekularverb. 12.
Molybdän : Chloride 284 bis 287; Atomgew. 287.
Molybdänblei : Vork. 1184; Umwandl. 1205.
Molybdänsäure : Anw. 890; Erk. 943; Wiedergewinnung 943.
Molybdäns. Beryllium : Zus. 258.
Molybdäns. Silberdiamin : Darst., Eig., Verh. 290.
Monobenzoyldiamidobenzol : Bild. 700.
Monobromaceton : Verh. gegen Silberoxyd 480.
Monobromacrylsäure, α- : Bild., Eig., Kaliumsalz, Const. 550.
Monobromacrylsäure, β- : Bild., Kaliumsalz, Eig., Verh. 549; Const. 550.
Monobromäthylbromid : Bild., Eig., Verh. 313.
Monobromallyläther : Bild., Eig. Dampfd. 328.
Monobromazotoluol, β- : Bild., Eig. 725.
Monobrombenzol : Verh. 351; Siedep., sp. G., Lichtbrechung 353.
Monobrombuttersäure : Darst. 576.
Monobromcampher : Darst. 499; Eig. 500; Bild. 632.
Monobromcamphocarbonsäure : Darst., Eig., Verh., Salze 632.
Monobromcymole : Bild., Verh. 363.
Monobromitaconsäure : Bild., Eig., Verb. 584.
Monobrommaleïnsäure : Verh. 571.
Monobrommononitrophenol : Darst. 409; Eig., Salze 410.
Monobromnitroäthan : Darst., Eig., Verh. 302.
Monobromphenol : Darst., Verh. 409; Darst., Eig. 410; Verh. 411.
Monobromsalicylanilid : Bild., Eig. 701.
Monobromsorbinsäure : Bild., Eig. 605 (3).
Monobromtoluylsäure : Bild., Eig. 363.
Monochloracetal : Darst. 463; Eig., Verh. 464.
Monochloraceton : Bild. 471.
Monochloracetonitril : Darst., Eig., Dampfd., Verh. 730, 731.
Monochloracetylsulfoharnstoff : vermeintlicher 765.
Monochloracrylsäure : Bild., Barytsalz, Eig. 552; Verh. 553.
Monochloräthylenchlorid : Einw. auf Natriumalkoholat 318; Bild. 320.
Monochloraldehyd : Verb. mit Benzol 377.
Monochlorazobenzoësäuren : Darst. 728.
Monochlorbenzoësäure : Bild. 620.
Monochlorbenzol : Verh. 351.
Monochlorbenzole : Siedep., sp. G., Lichtbrechung 353.
Monochlorbromnaphtalintetrabromid : Krystallf. 1.
Monochlorcitraconsäure : Bild., Salze 581; Verh. 582; Salze 583.
Monochlorcitraconsäureanhydrid : Bild., Darst., Eig., Verh. 581.
Monochlorcitramalsäure : Bild. 582; Verh. 593.
Monochlorcrotonsäure : Bild., Eig., Const. 468; Bild. 566; Bild., Eig., Verh. 583.
Monochlorcrotonsäureäthyläther : Bild., Verh. 468.
Monochloressigsäureäther : Bild. 318.
Monochloressigsäuremethyläther : Darst., Eig., Dampfd., Verh. 534.
Monochloritaconsäure : Bild. 584.
Monochloritamalsäure : Bild., Eig. 584, 585.
Monochlorkresol : Darst., Eig., Verh. 426.
Monochlornaphtalintetrachlorid : Krystallf. 1.
Monochlornitromethan : Bild., Eig. 312.
Monochlorphenol : Verh. 407; Nitroderivate 407; Bild., Eig. 665.
Monochlorschwefelsäure : Verh., Salze, Aether 207, 208.
Monochlorterebinsäure : Chlorid, Salze 609.
Monochlortoluylsäure : Bild., Eig. 431.
Monojodnitrophenole : Nichtbild. 414.
Monojodoxybenzoësäure : Bild. 621.
Monojodparaoxybenzoësäure : Bild. 622.

Monojodsalicylsäure : Bild. 622.
Mononitranisole : Verh. 697.
Mononitroacetnaphtylamin : Darst., Eig., Verh. 717.
Mononitroanthracen : Bild., Eig. 898.
Mononitroazotoluol, β- : Bild. 724; Eig. 725.
Mononitroazoxytoluol, β- : Bild., Eig. 725.
Mononitrocymole : Darst., Eig. 868.
Mononitromonojodoxybenzoësäure : Bild. 621.
Mononitromonojodparaoxybenzoësäure : Bild. 622.
Mononitromonojodsalicylsäure : Bild. 622.
Mononitronaphtalin : Darst., Eig., Verh. 886.
Mononitrooxydiphenyl : Darst., Eig., Verh. 488.
Mononitrophenanthren : Darst., Eig. 899.
Mononitrophenol : Bild., Eig. 414.
Mononitropodocarpinsäure : Darst., Eig., Salze 644; Verh. 645.
Mononitrotoluylsäure : Bild., Eig. 862.
Mononitrotoluylsäure, γ- : Bild., Eig. 864.
Monosulfooxyazobenzolsäure : Darst., Eig., Salze 724.
Monosulfopodocarpinsäure : Darst., Eig., Verh., Salze 645.
Monoxyazobenzol : Eig., Verh. 724.
Montebrasit : Zus. 1189.
Monzonit : Zus. 1171.
Morphin : Abkömmlinge 810; Best. im Opium 961; Reaction 961.
Morphium : Erk. 951.
Most : Lüften 1077.
Mucobromsäure : Bild., Verh. 603.
Muconsäure : Bild., Eig., Salze, Verh. 601.
Mucor Mucedo : alkoholische Gährung durch denselben 885.
Münzen : Verwendbarkeit des Aluminiums 995.
Muskatnufsöl : Terpen desselben 869; Eig., Bestandtheile 864.
Muskatnufsölcymol : Darst., Eig., Verh. 866.
Muskel : Erstarren 876.
Mutterkorn : Fett 863.
Mycomelinsäure : Oxydation 754.
Mycoraphin : Vork. 863.
Mycosterin : Vork. 863.
Mykose : Identität mit Trehalose 829.
Myristicen : Vork., Zus., Eig., Verh. 869.
Myristicolcymol : Darst., Eig., Verh. 866.
Myristisinsäure : Bild., Zus. 869.

Nahrungsmittel : Eig. 875; Leistung 1054; Conservirung durch starke Abkühlung 1056; Leim 1066; Conservirung 1082; verschiedene 1083.
Nakrit : Zus. 1174.
Naphtalin : Krystallf. von Derivaten 1; opt. Verh. 157; Verh. 849; Bild. 885; Monosubstitutionsproducte 885; Nitroderivate 886.
Naphtalindisulfit : Bild., Eig., Verh. 714.
Naphtalsäure : Bild., Darst. 630; Eig., Salze 631.
Naphtalintetrachlorid : Krystallf. 1.
Naphtochinhydron : Bild., Eig. 510.
Naphtochinon : Bild. 886; Const. 500; Darst., Eig., Verh. 510.
Naphtoësäure, α- : Darst. 641.
Naphtohydrochinon : Bild. 444.
Naphtol, α- : Verh. 441, 444; Bild. 448.
Naphtole : Verh. gegen Eisenchlorid 441.
Naphtolsäure, α- : Bild. 769.
Naphtylacetamin : Darst., Eig. 717.
Naphtylamin : Verh. 781, 783; Anw. für Druckfarben 1123.
Naphtylchloracetamin : Bild., Eig. 717.
Naphtylendiamin : Bild., Salze 716.
Naphtyloxaminsäure : Bild. 781; Darst. 782, 783; Eig. 783; Naphtylaminsalz 781; Aether 782; Salze 783.
Naphtylphenylketone : Bild., Eig., Verh. 484, 486; Verh. 489.
Natrium : Lichtbrechungsvermögen 185; Best. durch das Spectronatrometer 147; Verh. 179; Anw. 889.
Natriumäthylat : Verh. 314, 315.
Natriumalkoholat : Verh. gegen Chloride 315 bis 318.
Natrolith : Vork. 1176.
Natron : Zustand in Lösungen 84; Verh. des wasserhaltigen 248; Scheid. von Kali 930.
Natronhydrat : Lösungswärme, Verdünnungswärme 88; Molekularvolum der Lösungen 84.
Natronsalze : Lösungswärme 68; Aufnahme durch Pflanzen 840.

Nefediewit : Vork., Eig., Zus., Verh. 1178.
Nephrit : Vork., Zus., Eig. 1164.
Neurin : Verh. 880.
Neusilber : Eig. 122.
Neutralisation : Einflufs der Temperatur auf die Neutralisationswärme 64.
Nickel : Eig. 132; Scheid. von Zink 937; Best. 940; Eig., Anw., Production 994.
Nickelerz : Vork. 1147.
Nicotin : Vorkommen im Tabakrauche 813; Erk. 950; Best. 963.
Nitrile, aromatische : Verh. 732.
Nitroacetnaphtalid : Verh. 715, 716.
Nitroäthan : Natriumnitroäthan gegen Jodessigsäureäther 303; Verh. 303.
Nitroallyläthan : Bild., Verh. 333.
Nitroamidostilben : Darst., Eig., salzs. 718.
Nitrobenzanilid: Verh. 700; neue Base aus demselben 700.
Nitrobenzil : Verh. 714.
Nitrobenzoësäureäther : Bild., Eig., Verh. 857.
Nitrobenzol : gegen Toluidin 720.
Nitrobenzylamin, secundäres : Bild., Eig., Verh. 710; salzs. 711.
Nitrobenzylamin, tertiäres : Bild., Eig. 711.
Nitrobenzylchlorid : Darst., Verh. 710.
Nitrobenzyldichlorid : Bild., Verh. 857.
Nitrobenzylphenylamin : Darst., salzs. 712; Eig. 713.
Nitrobromtoluole : Bild. 710.
Nitrocarbol : Verh. 736; siehe Nitromethan.
Nitrochrysin: Bild. 862.
Nitroformendisulfens. Kali : Verh. 647.
Nitrolsäuren : Bild., Eig. 304.
Nitromethan : Darst. 310; Eig., Verh. 311, 312, 736; Natriumverb. 311.
Nitronaphtalin, α- : Bild. 716.
Nitronaphtol : Bild. 441; Darst., Eig., Salze 442.
Nitronaphtylamin : Bild., Eig., Verh. 715.
Nitrophenol : Bild. 415.
Nitrophenole : Const. 406.
Nitrophenolsulfosäure : Salze, Darst. 666.
Nitrophtalsäure : Darst., Eig., Krystallf., Salze 626.
Nitropropiophenon : Bild., Eig. 493.
Nitrosodiäthylidenlactamidsäure : Bild., Eig., Kalksalz, Verh. 757.
Nitrotoluol, festes : Verh. 356.
Nitrotoluol : Azoderivate 724.
Nitrotoluylsäure : Bild, Eig. 363.
Nitroverbindungen : der Fettreihe 302.
Noppen : Färben 1124.
Nordlicht : Spectrum 151.
Normalsäure : Darst. 888.
Novakulit : Vork., Zus. 1150.

Oblaten : Bleigehalt der rothen 277.
Obsidian : Vork., Eig., Zus. 1168; Umwandl. zu Bimsstein 1168.
Oele : Prüf. 956; charakteristische Eig. 1069.
Oele, ätherische : Prüf. 972.
Oele, fette : Prüf. auf Mineralöle 957; Erk. 972.
Oele, Mineralöle : Nachw. in fetten Oelen 957.
Oelfarben : Trocknen 1103.
Oelgemälde : Regenerirung 1104.
Oelsäure : Darst. reiner 615; Verh. 616.
Oenanthol : Verh. 476.
Oenanthylsäure : Identität mit Heptylsäure 610; isomere 611.
Oesterreich : Mineralien 1135.
Ohrenschmalz : Zus. 883.
Olene : Verh. 300; Polyolene 300; Chloride u. Bromide der Olene 301.
Oligoklas : Vork. 1151; Zus. 1156; Verh., Zus. 1166; Nichtvork. 1167.
Olivenöl: Prüf. 956; Verh. 1069.
Olivin : Vork., Zus. 1165; Vork., Zus. 1203; Umwandl. 1204.
Olivingestein : Vork. 1152; Zus. 1156.
Oolithe : 1208.
Opal : Vork. 1150, 1155; Zus. 1151.
Opalöl : 1094.
Operment, gelbes : Zus. 235.
Opium : Alkaloïde 810; Eig., Zus. 853; Eig. des Extracts 853; Best. des Morphins 961.
Orangeschalen: Extract 858; Bestandtheil des Oels 864.
Orcin: Nichtbild. 427.
Organische Stoffe : Zerstörung bei der gerichtlichen Anal. 896; Best. im Trinkwasser 908; Elementaranal. 948; Einäscherung 949.
Orthoamidophenol : Verh. 726; Rückbild. 727.
Orthoamidophenolsulfosäure : Bild., Eig., Verh. 667, 668; Salze 668; Bild. 727; Eig. 728.

Orthoazobenzoësäure : Eig. 728.
Orthobrommetasulfitoluol: Const. 659.
Orthobromtoluidin : Bild., Eig. 710.
Orthobromtoluol : 357.
Orthochlortoluolsulfosäure : 658; Bild., Salze 661.
Orthodiazophenolsulfosäure : Bild. 669; Eig., Ammoniumsalz, Verh. 669.
Orthodichlorazophenol : Darst. 726; Eig., Verh. 727.
Orthoklas : Vork. 1166; Zus. 1214.
Orthoklasporphyr : Zus. 1214.
Orthokresol : Darst., Verh. 508.
Orthonitrobenzoësäure : Verh. 619.
Orthonitrochlornitrophenol : Bild., Eig. 408.
Orthonitrochlorphenol : Darst., Eig. 407; Identität 407.
Orthonitrodichlorphenol : Baryumverb. 408.
Orthosulfotoluolsäure : Verh. 678.
Orthotoluidin, Pseudotoluidin : Reinigung 672.
Orthotoluylamid : Darst., Eig., Verh. 616.
Orthotoluylsäure : Synthese 616; Eig., Nitrosäure, Calciumsalz, Verh. 617; Bild. 619; Scheid., Eig., Verh. 624.
Orthoxylol : Unters. 357.
Osteolith : Zus. 1187.
Ottrelit : Eig. 1174.
Oxäthenanilin : Darst., Eig., Const. 699.
Oxaläther : Verh. gegen Natriumamalgam 542.
Oxaline : Bild. 541.
Oxalsäure : Lösungswärme 69, 77; Verh. 540; Aether 541; Darst. zur Titerstellung 890; Gewg. 1016.
Oxalsäureäther : Einw. auf Naphtylamin 781, 783.
Oxalsäure-Aethyläther : Verb. mit Titanchlorid 516.
Oxals. Ammoniak, neutrales : Lösungswärme 78.
Oxals. Beryllium : Zus. 258.
Oxals. Kali : Lösungswärme 68, 77.
Oxals. Kali, neutrales : Bild.-wärme 81.
Oxals. Kali-Kalk-Chromoxyd : Pleochroïsmus 146.
Oxals. Kalk : Umwandl. in kohlensauren 933.
Oxals. Natron, neutrales : Lösungswärme 78; Bild.-wärme 81.
Oxals. Natron, saures : Lösungswärme 78; Bild.-wärme aus neutralem 80; Bild.-wärme 81.
Oxalursäure : Verh. 751; Bild. von Homologen 761.
Oxalylharnstoff : siehe Parabansäure 751.
Oxamid : Verh. 777.
Oxanaphtalid : Bild. 784.
Oxybenzoësäure : Verh. 678.
Oxybenzol : Bild., Eig. 352; Verh. 353.
Oxybuttersäure, normale : Bild. 475.
Oxybuttersäure, β- : Bild., Salze 473.
Oxycrotonsäure : Bild., Salze 571.
Oxycymol : Bild. 429, 432; Darst., Eig., Verh. 430; Const. 432, 437.
Oxydation : therm. Reactionsconstanten der Oxydationsmittel 99; Nachw. oxydirender Substanzen 892.
Oxydibenzylsulfosäure : Bild. 677.
Oxydiphenyl : Bild., Eig., Benzoylverb. 437; Nitroderivate 438.
Oxydiphenyldisulfosäure : Bild., Verh., Salze 682.
Oxydiphenylmonosulfosäure : Bild., Verh., Salze 681.
Oxyisonaphtoësäure : Darst., Eig., Verh. 641.
Oxyitaconsäure : 585, 587.
Oxymaleïnsäure : Bild., Darst. 571; Eig., Salze 572.
Oxymethandisulfonsäure : Darst., Salze 650; Bild. 651.
Oxymethansulfonsäure, Methylisäthionsäure : Darst. 649; Salze 650.
Oxynaphtoësäure, α- : Darst.. Eig., Verh. 641.
Oxynaphtoësäure, β- : Darst., Eig. 641.
Oxynaphtol : Bild. 444.
Oxypropansulfonsäure : Darst., Eig., Salze 651 bis 653.
Oxysulfobenzid : Darst. 671; Verh., Derivate 672.
Oxysulfocarbamins. Ammoniak : Bild., Eig., Verh. 462; Darst., Eig., Verh., Const. 774.
Oxyterephtalsäure : Bild. 679.
Oxytoluylsäure : Bild., Eig., Verh. 679.
Oxytrinitroazoxybenzol : Darst., Eig., Verh. 723.
Oxyxylolchinon : Bild., Eig., Verh. 504.
Ozon : Const. 11; Bild. 119, 267; Gesch., Eig., Vork., Darst., Bild. 189; Absorbirbarkeit durch Wasser 191; Erk. 194; Vork. im Thierorganismus 794.

Palladium : Anw. für Oxydation 800.
Paltochinin : Zus. 792.
Papier : Fabrikation aus Holz 1105; schwedisches Filtrirpapier, giftfreies

Fliegenpapier, wasserdichtes Seidenpapier 1106; vegetabilisches Pergament, regenerirbares Durchzeichenpapier 1107.
Pappeln : Bestandtheile der Knospen 861, 862.
Pappelöl : Darst., Eig., Zus. 862.
Paraazobenzoësäure : Eig. 728.
Parabansäure : Nichtbild. 751; Darst., Eig., Verh., Hydrat 751; Salze 752; Reduction 754.
Parabenzoylbenzoësäure : Bild. 489.
Parabenzoyltoluol : Bild., Eig., Verh. 489.
Parabromsulfibenzoësäure, α- : Salze 656.
Parabromsulfibenzoësäure, β- : Bild. 657; Eig., Salze 658.
Parabromsulfinitrotoluol : Eig., Salze 656.
Parabromsulfinitrotoluol, β- : Bild., Eig., Salze 657.
Parabromsulfitoluol, α- : Eig., Verh. 656; Const. 659.
Parabromsulfitoluol, β- : Salze, Chlorid, Verh. 657; Const. 659.
Parabromtoluol : Sulfosäuren 656; Verh. 710.
Paracamphersäure : Bild. 631.
Parachlorbenzoësäure : Bild. 356; Baryumsalz 620.
Parachlortoluolsulfosäure, β- : Bild. 661; Salze 662.
Paraconsäure : Const. 585.
Paradiphenylbenzol : Bild. 352; Bild., Darst., Eig., Verh. 382.
Paradiphenylcarbonsäure, Paraphenylbenzoësäure : Bild. 685; Darst., Eig., Salze 686.
Paraffin : Best. in Stearinkerzen 957; Destillation 1093; Reinigung 1095.
Paragonit : Vork. 1153; Zus. 1157.
Paraïsobutylaldehyd : Bild., Eig. 472.
Parakresol : Darst., Verh. 503.
Paramilchsäure : Vork., Eig. 555; Darst., Salze 556; Verh. 557 bis 559; Const. 559.
Paranitranilin : Verh. 775.
Paranitrobenzoësäure : Bild., Eig. 357.
Paranitrotoluylsäure : Eig., Baryumsalz 624.
Paraoxybenzoësäure : Bild. 620, 623; Verh. 678.
Parasulfaminbenzoësäure : Eig., Verh., Aether, Salze 779.
Parasulfotoluolsäure : Verh. 678.
Paratoluïdin : Verh. 726.
Paratoluylsäure : Bild. 484; Bild., Eig., Calciumsalz 617; Scheid., Eig., Verh. 624.
Paratolylsenföl : Verh. 617.
Parenchym : Zus. 844.
Paricin : Vork., Darst., Eig. 794; Verh. 795.
Pastinaca sativa : Oel 866.
Pattersonit : Vork. 1154; Zus. 1155.
Paytin : Eig. 797.
Pealit : Vork. 1150; Zus. 1151.
Pechsteinporphyr : Zus. 1214.
Pectins. Kalk : Vork. 844.
Pectose : Vork. 844.
Pennin : Vork., Eig., Zus. 1179.
Pentabromorcin : Krystallf. 423; Verh. 424.
Pentabromresorcin : Krystallf., Verh. 423.
Pentachloräthan : Bild. 465.
Pentachlorbenzol : angebliches 358.
Pentachlororcin : Verh. 425.
Pentachlorresorcin : Darst., Eig., Verh. 424.
Pentathionsäure : Bild. 211; Const. 212.
Pepsin : Wirk. 880; Darst. 880.
Pepton : Zus. 881.
Perbromäthan : Bild., Eig. 604.
Perbrommethylmercaptan : Darst., Eig. 308.
Perchloräthan : Schmelsp. 314; Einw. auf Natriumalkoholat 316.
Perchloräthylen : Einw. auf Natriumalkohol 315.
Perchlormethan : Einw. auf Natriumalkoholat 318.
Perchlormethylmercaptan : Darst. 307; Eig., Verh. 308.
Perchlormethylmercaptan : Einw. auf Amide 769.
Peritonealflüssigkeit : Zus. bei Fischen 882.
Perlit : Vork., Verh., Zus. 1219.
Perowskit : Krystallf. 1184.
Perubalsam : Ursprung 867; Prüf. 973.
Petroleum : Verh. 347, 956; Vork., Eig., Zus. 1092; Destillation, Anw. 1095; Mineralschmieröl 1093, 1094; Vork. 1202.
Petroleumäther : Anw. 1097.
Petroleumöle : Verh. 956.
Petzit : Vork., Zus. 1141, 1143.
Pfeffermünzöl : Verh. gegen Chloralhydrat 470; Verfälschung 867; Zus. 972.

Pfirsichblätter : Zuckergehalt 832.
Pflanzen : Lichtwirk. von Blättern 167; Wirk. der verschiedenen Spectralfarben auf die Kohlensäurezerlegung der Pflanzen 167; Wirk. der Pflanzenentwicklung 189; von Pflanzen im Sonnenlicht ausgehauchter Sauerstoff 189; Ernährung 840; Aufnahme von Alkalisalzen 840; Kohlensäurezerlegung 841; Einflufs des Leuchtgases 843, der Jahreszeiten 843; kalkfällende 843; Einw. der schwefligen Säure 1043; Aufnahme von Ammoniak 1044, von Stickstoff 1044; Ernährung 1045; Aufnahme von Aschenbestandtheilen 1045.
Pflanzeneiweifs : Zers. 885.
Pflanzenfaser : 1105; siehe Gespinnstfaser.
Pflanzenwachs : Zus. 868.
Pharmakolith : Krystallf. 1190.
Phenanthren : Darst. 393; Erk. 395; Synthese 395; Eig., Verh. 396; Pikrinsäureverb. 396; Hydrür 396; Bromür 397; Bromsubstitutionsproducte 397; Const. 501.
Phenanthrenchinhydron : Bild. 512, 513.
Phenanthrenchinon : Verh. 501; Darst., Eig., Verh. 511 bis 514; Verb., Derivat 514.
Phenanthrenhydrochinon : Bild., Darst. 512; Eig., Verh., Aethyläther 513.
Phenanthrensulfosäure : Eig., Salze 686.
Phenol : Verh. 349; Verh. gegen Benzamid 404, gegen Acetamid 405; Siedep., Erstp., sp. Gew. 406; Bild. 406; Verh. 406; Derivate 406 bis 416; Zus. des käuflichen, Verh. 620; Erk. 705; Untersch. von Kreosot 958.
Phenoldiazobenzol : Eig., Verh. 724.
Phenole : Verh. gegen Amide 404.
Phenole, jodirte : Bild. 622.
Phenolparasulfons. Kali : Einw. von Phosphorchlorid 664.
Phenolparasulfosäure : Verh. 665.
Phenoltrisulfosäure : Darst. 669; Eig., Verh., Salze 670.
Phenylammoniumthiuramsulfid : Const. 773.
Phenylbromäthyl : Bild. 358.
Phenylcarbaminsäurepropyläther : Bild., Eig. 527.
Phenylchloracetamin : Bild., Eig. 699.
Phenylcyanid : Umwandl. in Phenylsenföl oder Sulfocarbanilid 735.
Phenyldibenzoylamid : Bild. 734.
Phenylendiamin : Bild., Eig. 355; Bild. 696.
Phenylessigs. Baryum : Verh. 375.
Phenylglycerin, Phenoglycerin, Stycerin : Bild. 403; Darst., Eig., Verh. 404.
Phenylglycerinacetodibromhydrin, Acetodibromhydrinstycerin : Darst., Eig., Verh. 403.
Phenylglycerinchlordibromhydrin, Chlordibromhydrinstycerin : Bild., Eig., Verh. 404.
Phenylglycerintribromhydrin, Tribromhydrinstycerin : Bild., Eig. 403.
Phenylglycocoll : Bild. 781.
Phenylpropionsäure, Hydrozimmtsäure : Bild., Eig., Calciumsalz 400.
Phenylpropylalkohol, normaler : Vork. 399; Darst., Eig., Verh. 400; Essigsäure- u. Benzoësäureäther 400.
Phenylpseudopropylketon : Bild., Oxydation 496.
Phenylsenföl : Verh. 734, 736; Bild. aus Phenylcyanid 735; Bild. 770.
Phenylurethan : Bild. 529.
Phillipsit : Vork. 1176.
Phloretinsäure : Verh. 629.
Phloridzin : Verh., Erk. 960.
Phlorizin : Circularpolarisation 170.
Phloroglucid : Bild. 629.
Phloroglucin : Verh. 629.
Pholerit : Zus. 1174.
Phosphate : Best. von Thonerde u. Eisenoxyd 984.
Phosphenylchlorid : Darst., Eig., Verh. 826, 827.
Phosphenylchlorobromid : Darst., Eig., Verh. 826.
Phosphenylchlorotetrabromid : Darst., Eig., Verh. 826.
Phosphenyloxychlorid : Bild., Eig., Verh. 827.
Phosphenylsäure : Bild., Eig., Verh., Silbersalz 827.
Phosphenyltetrachlorid : Darst., Eig., Verh. 826.
Phosphin : Bild. 119.
Phosphine : der Propyl-, Butyl- u. Amylreihe 820; Bild. unter Mitwirk. von Reductionsprocessen 823.
Phosphinige Säuren : Bild. 826.
Phosphor : wechselnde Valenz 10; Const. 11; Umw. des weifsen in rothen 49; Dampfspannungsmaxima u. Transformationsspannungen 49; krystallisirter rother Phosphor 50; Darst. von Krystallen 221; Erk. u. Abscheid. 919.

Phosphor, gelber : Bild. 227.
Phosphorantimon : Bild., Eig. 229.
Phosphorarsen : Bild., Eig., Verh. 230.
Phosphorbronze : Eig. 998.
Phosphorcadmium : Bild., Zus., Eig., Verh. 276.
Phosphorchlorid, siehe Chlorphosphor.
Phosphorchloride : Einw. auf die Säuren des Phosphors 226.
Phosphorchlorür : siehe Chlorphosphor.
Phosphore : Darst. künstlicher 160.
Phosphoreisen : Darst., Eig., Verh. 267.
Phosphorescenz : siehe Licht.
Phosphorige Säure : Lösungswärme 68; Einw. auf salpeters. Silber, auf Kupfersalz 226; Verh. gegen Phosphorchlorür 227, gegen Phosphoroxychlorid, gegen Phosphorchlorid 228.
Phosphorit : Vork., Zus. 1186.
Phosphormolybdänsäure : Anw. 951.
Phosphoroxychlorid : Einw. auf gewöhnliche Phosphorsäure 228, auf phosphorige Säure, auf unterphosphorige Säure 228.
Phosphoroxyde : Bild., Eig., Verh. 223 bis 225.
Phosphorsäure, gewöhnliche : Verh. gegen Phosphoroxychlorid 226; Einw. auf Metaphosphorsäure 227; Verh. gegen Phosphorchlorid, gegen Phosphorchlorür 227; Zus. der glasigen des Handels 229; Vork. in Steinkohlenasche 229.
Phosphorsäure : Zurückgehen in Superphosphaten 254; Best. 919; Scheid. von Uranoxyd 924; Nachw. 937.
Phosphorsäurebenzylphenoläther : Bild., Eig. 440.
Phosphors. Ammoniak, saures : opt. Eig. 140.
Phosphors. Ammon-Natron : Lösungswärme 68.
Phosphors. Beryllium : Zus. 258.
Phosphors. Calcium : Assimilation 870.
Phosphors. Eisenoxydul : Einw. auf Kohlensäure 267.
Phosphors. Kali, saures : opt. Eig. 140.
Phosphors. Kalk : Verh. 872.
Phosphors. Kalk, Dicalciumphosphat : Zus., Verh. 255.
Phosphors. Kalk, Monocalciumphosphat : Zus., Eig., Verh. 254, 256.
Phosphors. Kalk, Tricalciumphosphat : Einw. von Wasser 253; Verh. 255.
Phosphors. Mangan : Verh. 48.
Phosphors. Natron : Lösungswärme 68.
Phosphors. Salze : Anal. 922; Bild. fossiler 1049; Dungwerthbest. 1049.
Phosphorwasserstoff : Verh. gegen elektrische Ausströmung 119; Verh. eines Gemisches mit Aethylen gegen elektrische Ausströmung 119; Eig. 221.
Phosphorwolframsäure : Anw. 960.
Phosphorzink : Bild., Zus., Eig. 274.
Photographie : Albertotypie eines photographirten Diffractionsspectrums 166; 1129 bis 1138.
Phtaleïn des Hydrochinons : Bild., Eig. 453; Verh. 454; Const. 455.
Pikrinsäure : Lösungswärme 76; Bildwärme fester Salze 108; Erk. 976.
Pikrins. Ammoniak : Lösungswärme 77; Bild.-wärme 108.
Pikrins. Kali : Lösungswärme 77; Bildwärme 108; Verbrennungswärme u. Explosionskraft 1030.
Pikrins. Natron : Lösungswärme 77; Bild.-wärme 108.
Pikropharmakolith : Vork., Zus. 1190.
Pikrotoxin : Wirk. 898.
Pimelinsäure : Eig., Salze, Aether, Anhydrid 612; Verh. 613.
Pinakolin : Verh. 306; Const. 482, 576.
Pinakolinalkohol : Darst., Eig. 306; Darst., Eig., Verh. 339; Jodid, Essigsäureäther 339; Chlorid 340.
Pinakolin-Pinakon : Bild., Eig. 340.
Pinakon : Darst. 340; Const. 576.
Pinolit : Vork., Zus. 1193.
Pinus maritima : Vegetationsbedingungen 1043.
Piperin : Erk. 951.
Pivalinsäure, Pivalsäure : Lösungswärme 76; Neutralisationswärme durch Kali 77; Const. 482; Bild., Eig., Salze 575; Aether, Const. 576; Identität mit Trimethylessigsäure 482, 575.
Pivalins. Kali : Lösungswärme 77.
Plagioklas : Vork., Zus. 1167.
Platin : Einfluſs der Erwärmung auf die elektromotorische Kraft von Platin in Salpetersäure 122; Schmelzofen 291; Ausdehnung einer Iridiumlegirung 291; Verarbeitung von Rückständen 291; Chromgehalt 291; Anw. für Oxydation 300; Tiegel 988.
Platinsalze : Verh. gegen arsenhaltigen Wasserstoff 291.

Pleochroïsmus : siehe Licht.
Podocarpinsäure : Circularpolarisation 170, des Natriumsalzes 170; Verh. 427, 428; Anhydrid 428; Vork. 641; Darst., Eig., Verh., Salze 642; Aether 643; Derivate 644 bis 646; Const. 647.
Polarisation, elektrische : siehe Elektricität.
Polirwachs : Darst. 1104.
Polkapapier : Anw. 939.
Polyaceton : Bild., Eig. 481.
Polystyrol : Bild. 492.
Polythionsäuren : Const. 210.
Pomeranzenöl : Terpen desselben 369.
Poonahlit : Vork., Zus. 1176.
Populin : Vork. 862.
Populusarten : gelber Farbstoff der Knospen 861.
Porcellan : Bild., Zus. 1040; Durchlässigkeit 1041.
Porphyr : Vork., Zus. 1214, 1215, 1216.
Porphyrgestein : Vork., Zus. 1218.
Porphyrit : mikroskop. Unters. 1213; Zus. 1214.
Potamogeton : Incrustation 843.
Prehnitfels : Vork. 1215; Zus. 1216.
Prehnitsäure : Verh. 682.
Pressen : Apparate 988.
Priceït : Vork., Krystallf., Zus. 1196.
Propargyl, essigs. : Bild., Eig. 331.
Propargylalkohol : Eig., Verh. 330.
Propargylbromid : Bild., Eig. 330; Verh. 331.
Propionsäure : Synthese 544.
Propionsäure, aus Gährungsalkohol : Darst., sp. G. 543.
Propionsäure, isomere : Darst., Eig., Verh. 545; Const. 546, 550; Bild. 550.
Propionsäure-Butyläther : Lichtbrechung 186.
Propiophenon, Aethylphenylketon : Bild., Eig., Derivate 492.
Propylalkohol : Verh. gegen Harnstoff 748; Dichte 1081.
Propylalkohol, Gährungs- : metallorgan. Derivate 516.
Propylamin : Darst. 687; Anw. 688.
Propylamin, salpetrigs. : Verh. 298.
Propylbenzolalkohol, secundärer : Bild., Eig. 493.
Propylbutylphosphin : Bild., Eig. 823.
Propylcarbaminsäureäther : Bild., Eig. 527.
Propylen : Verh. 301; Polymere desselben 320; Darst. 322.
Propylenbromid : Verh. 298, 299, 301, 320; Bild., Darst., Eig. 347.
Propylenchlorid : Verh. 301.
Propylenchlorid, normales : Darst., Eig., Verh. 321.
Propylenchlorid, gewöhnliches : Bild. 321; Darst. 322.
Propylendiamin : Darst., Eig., Dampfd., Verh. 688.
Propylenglycol : Bild. 301.
Propylphenylketon : Oxydation 495; Bild., Eig., Verh. 495.
Propylphosphin, Iso- : Darst., Eig. 820; Dampfd. 821; Verh. 821, 824.
Propylsulfid : Darst., Eig., Verh. 517.
Propylurethan : Darst., Eig., Verh. 748.
Protocatechusäure : Bild. 427; Verh. 678.
Pseudobutylbenzolalkohol : Bild., Eig. 492.
Pseudomalachit : Krystallf., sp. G., Zus. 1187.
Pseudomorphosen : 1208.
Pseudosulfocyan : Bild. 763.
Pseudotoluidin : Scheid. von Toluidin 708.
Pseudotolylcyanat : Bild., Eig. 710.
Pseudotolylmethan : Bild., Verh. 710.
Pseudotolylsenföl : Verh. 616; Bild. 709; Eig., Verh. 710.
Ptychotiscymol : Darst. 361, 367; Eig., Verh. 362, 367.
Pulverisiren : Apparate 988.
Punahlit : Vork., Zus. 1176.
Purpurin : Anw. 1128.
Pyknometer : 988.
Pyren : Verh. 502.
Pyrit, Schwefelkies : Best. des Schwefelgehalts 908; Röstöfen 1013; Wanderung des Arsengehalts bei der Schwefelsäure-Sodafabrikation 1014.
Pyroarsensäurechlorid : Nichtbild. 282.
Pyrocitronsäuren : Umwandl. in einander 579; Derivate 582.
Pyrogallol : Verh. 425, 426.
Pyrogallussäure : Wirk. 188.
Pyromellitheïnsäure : Einw. auf α-Naphtol 444.
Pyromellitheïntetra-α-naphtolanhydrid : Bild. 444; Zus., Darst., Eig. 445.
Pyromellithsäuremethyläther : Eig. 684.
Pyrometer : elektrisches 53; Luftpyrometer 53; calorimetrisches 53; akustisches 54.
Pyrop : 1171.

Pyrophosphorsäure : Bild. 226, 227; Verh. gegen Phosphoroxychlorid, gegen Phosphorchlorid 227, gegen Phosphorchlorür 228.
Pyrophosphors. Natron : Lösungswärme 68.
Pyrophosphors. Salze u. Doppelsalze : Zus. verschiedener 229.
Pyrophyllit : Vork. 1155.
Pyroschleimsäure : Darst. 601; Verh. 602, 603.
Pyroschwefelsäure : Untersch. von Schwefelsäure 50.
Pyroschwefelsäurechlorid : Bild. 200, 202, 210.
Pyroschwefels. Kali : Bild.-wärme 80.
Pyroklerit : Vork., Zus. 1179.
Pyroterebinsäure : Bild., Darst., Eig., Salze, Verh., Const. 608.
Pyroweinsäure : Verh. 13; zwei isomere 577, 578; Bild. 582; Const. 585.
Pyrrolroth : Bild. 602.

Quarz : opt. Verh. 157; Vork. in Braunkohlen 242; Vork., Eig. 1149; Vork. 1155.
Quarzhornblendeandesit : Vork., Zus. 1220.
Quarzporphyr : mikroskop. Unters. 1213.
Quecksilber : Impulsion 126; Anw. von Ammoniak gegen Quecksilberdämpfe 287; Jodür 287; Best. 945; Nachw. 945.
Quecksilberäthylchlorür : Anw. 515.
Quecksilberbad : Anw. 988.
Quecksilberbutyl : Darst., Eig., Verh. 521; Verh. 522.
Quecksilberbutyljodür : Bild., Eig., Verh. 521.
Quecksilberbutyloxyd : Bild., Eig., Verh. 521.
Quecksilberoxyd : Dissociation des rothen 110.
Quecksilberpropyl : Darst., Eig.!, Verh. 517.
Quecksilberpropylchlorür : Bild. 517.
Quecksilberpropyljodür : Bild., Eig. 517.
Quecksilberpropyloxyd : Bild., Eig., Verh. 518.
Queensland : Felsarten 1215.
Quercetin : Vork. 885.
Quercitrin : Vork. 885.

Radicale : Dichtigkeitsmodul 90.
Rapsöl : Verh. 1069.
Rautenöl, Methylnonylketon : Oxydationsproducte 482.
Reagenspapier : Darst. 890.
Realgar : Vork. 1146; Zus. des künstlichen 235.
Rebthränenflüssigkeit : Zus. 848.
Reduction : therm. Reactionsconstanten der Reductionsmittel 98.
Reflexion : siehe Licht.
Regen : siehe Wasser.
Reibung : der Gase 4, 16; Reibungscoëfficienten verschiedener Gase 16, 17; Anw. der Luftreibung bei Messinstrumenten 18; Gesetze 51.
Resorcin : Bild. 407, 847; Darst., Eig., Verh. 422.
Rhabarber : Prüf. 971.
Rhodanammonium : siehe Schwefelcyanammonium.
Rhodankalium : siehe Schwefelcyankalium.
Rhyolith : Vork., Verh., Zus. 1219.
Ringelnatter : Zus. der Eier 882.
Rochen : Zus. der Flüssigkeiten 882.
Röhrenerze : Vork., Zus., Bild. 1146.
Röth : Zus. 1226.
Roggenstroh : Zus. 844.
Roheisen : siehe Gufseisen 927.
Rohrzucker : Circularpolarisation 170.
Rollsteine : Zus. 1175.
Rosanilin : Const. 419; Verh. gegen Wasser 719; Bild. 720.
Rosolsäure : Zus. 418; Verh., Const. Darst. 419, 421.
Rothgiltig : Vork. 1147.
Rothnickelkies : Vork. 1145.
Rothwein : siehe Wein.
Rubin : sp. G. 1151.
Rüben, Zuckerrüben : Zus., Saftgew. 1071; Bier aus Runkelrüben 1075.
Rübengummi : Vork., Eig., Verh., Zus. 1071.
Rübensaft : Anal. 968.
Rübenzucker : Fabrikation 1071; Zus. 1074.
Rufigallussäure : Bild. 639.

Säuren : Const. der gelösten Wasserstoffsäuren 40; Verdrängung aus den Salzen 81; Wärmeentwicklung bei der Einw. swischen den Wasserstoffsäuren und Wasser und Molekularvolum der

entstehenden Lösungen 81; Verdünnungswärmen der Lösungen der Wasserstoffsäuren 82; gegenseitige Verdrängung der Wasserstoffsäuren 100 bis 104; Einfluß der Erwärmung auf die elektromotorische Kraft der Metalle 128; Darst. von Normalsäure 888; Titerstellung 889.
Säuren, aromatische : Synthese 616.
Säuren, fette : Const. der Hydrate 524.
Säuren, flüssige : Lösungswärme 69, 70.
Säuren, gasförmige : Lösungswärme 69.
Säuren, krystallisirte : Lösungswärme 68, 70.
Säuren, organische : Schimmelbild. 887.
Safranin : Anw. 1121.
Salicin : Vork. 862; Erk., Verh. 960.
Salicylanilid : Bild., Eig., Verh. 700; Derivate 701; cyanwasserstoffs. 701.
Salicylparanitranilid : Bild., Eig., Verh. 701.
Salicylsäure : Verh. 619, 678, 734; Darst. 620.
Salicylsäureäthyläther : Verh. gegen Benzamid 405.
Salicylsäuremethyläther : Verh. gegen Benzamid 405.
Salicylsäuretoluidid : Bild. 701.
Salpeter : Explosion 1130.
Salpeteräther : Einw. auf Sulfoharnstoff 763.
Salpetersäure : Lösungswärme 69; Bild.-wärme fester Salze 108; Salpetersäuregehalt der Luft 186, des Regens 187; Einfluß auf das sp. G. der Schwefelsäure 207; Nichtbild. aus Stickstoff 217; Zers. durch Wärme 221; Einw. auf chroms. Blei 278; Best. im Wasser 907, 916; Best. 913; Nachw. 917; Feuergefährlichkeit der rauchenden 1015.
Salpeters. Alkalien : Werthbest. 931.
Salpeters. Ammoniak : Lösl. 87, 88; sp. W. der Lösungen und Auflösungswärme 63; Lösungswärme 66, 77, 86; Volumänderung u. Wärmeentwicklung beim Lösen 88; Verb. mit Ammoniak 220.
Salpeters. Baryt : Lösl. 88; Lösungswärme 67, 68, 77; Volumänderung u. Wärmeentwicklung beim Lösen 88; opt. Eig. 189.
Salpeters. Blei : Lösl. 87, 88; Lösungswärme 67, 77; opt. Eig. 189.
Salpeters. Cinchonin : Circularpolarisation 170.
Salpeters. Kali : Lösl. 87, 88; sp. W. der Lösungen und Auflösungswärme 63; Lösungswärme 66, 68, 77, 86; Volumänderung u. Wärmeentwicklung beim Lösen 88; Prüf. von Kalisalpeter 931.
Salpeters. Kalk : Lösungswärme 77; Volumänderung u. Wärmeentwicklung beim Lösen 88.
Salpeters. Kupfer : Verh. gegen oxals. Kali 121; Scheid. von salpeters. Silber 946.
Salpeters. Natron : Lösl. 87; sp. W. der Lösungen und Auflösungswärme 63; Lösungswärme 66, 77, 86; Volumänderung u. Wärmeentwicklung beim Lösen 88; Best. des Stickstoffs im Chilisalpeter 917; Prüf. von Natronsalpeter 931.
Salpeters. Nickel : als Absorptionspräparat bei Spectraluntersuch. 154.
Salpeters. Quecksilberoxydul : Verh. gegen Schwefelkalium 244.
Salpeters. Salze : Lösungswärme 66, 77, 86; Lichtbrechungsvermögen 185; Bild. u. Zers. im Boden 1045.
Salpeters. Silber : Verh. gegen Schwefelkalium 245; Scheid. von salpeters. Kupfer 946; Lösungswärme 67, 77.
Salpeters. Silberoxyd-Ammoniak : Anw. 901.
Salpeters. Strontian : Lösl. 88; Lösungswärme 67, 77; Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen 88.
Salpeters. Uran : Verh., Anw. 1130.
Salpeters. Wismuth : der Pharm. Germ. 284.
Salpetrige Säure : Einfluß auf das sp. G. der Schwefelsäure 207; Nichtbild. aus Stickstoff 217; Const. 218; Best. im Wasser 907; Nachw. 917.
Salpetrigsäureanhydrid : Const. 219.
Salpetrigs. Ammoniak : Bild. 188.
Salpetrigs. Baryt : Lösungswärme 77.
Salpetrigs. Propylamin : Verh. 298.
Salpetrigs. Salze : Nachw. im Wasser 905.
Salz : Gewg. 1018.
Salze : Lösl. von Salzgemischen 35; Doppelzersetzung 48; sp. W. von Salzlösungen und Auflösungswärme von

Salzen 61; Verdünnungswärme 71; Lösungswärme 66 bis 68; 76 bis 78; Bild.-wärme 80; Verdrängung der Säuren aus den Salzen und Doppelzersetzungen der Salze 81; Wärmeverhältnisse beim Auflösen gemischter Salze 85; Zustand von Doppelsalzen und von sauren Salzen in Lösung 91; Beziehungen der Lösungswärme 93; Wärmeentwicklung bei der Oxydation 97; Verh. gegen Schwefelkalium 244.
Salze, schwerlösliche : Verh. gegen Lackmuspapier 891.
Salzlösungen : vergl. Lösungen.
Salzsäure : siehe Chlorwasserstoff.
Salzs. Cinchonin : Circularpolarisation 170.
Sandstein : Pseudom. nach Steinsalz 1206.
Santonin : Verh. 845.
Santonsäure : Darst., Eig., Verh. 845, 846; Unters. 846.
Saponin : Wirk. 898.
Sapphir : sp. G. 1151.
Sauerstoff : Molekularverhältnisse 6; Diffusionsverhältnisse 7; Molekulargewicht und Schallgeschwindigkeit 9; Transpiration 16; Reibungscoëfficient 17; Wärmeentwicklung bei der Oxydation durch Sauerstoff 98, 99; Affinität zu Metalloïden 108; Spectrum 149; Darst. u. Aufbewahrung für medicinische Zwecke 183; Darst. von reinem Knallgas 183; von Pflanzen im Sonnenlicht ausgehauchter Sauerstoff 189; Verh. gegen hydroschwefligs. Natrium 204; Ausscheid. durch Pflanzen 841; Wirk. bei Thieren 873; Best. 899, 981; Absorption durch Eisen 997; Sauerstoffbeleuchtung 1099; Vork. 1229.
Saussurit : Vork., Zus. 1169.
Schall : Fortpflanzungsgeschwindigkeit in Gasen u. Molekulargewicht der letzteren 7.
Schiefer : Vork., Zus. 1224 bis 1226.
Schieferthon : Vork., Zus. 1226.
Schiefsbaumwolle : Spectrum der explodirenden 151; Verh., Prüf. 827; Verh. der comprimirten 1027; Explosionskraft 1030.
Schiefspulver : Best. der Korndichtigkeit 931; Verbrennungswärme 1026, 1029, 1030; Ersatz 1027; Explosionskraft 1030; Eig. 1031.
Schimmel : Bild. auf Lösungen organ. Säuren 887.
Schlacken : Eig., Zus. 1000; Best. des Eisens in Hohofenschlacken 936; Anw. 1033, 1035; Schlackenwolle 1036; Einw. von Eisenschlacke auf Thon 1087.
Schleimsäure : Darst., Aether 598; Verh. 599.
Schmalzbutter : Darst. 1070.
Schmalzöl : Darst. 1070.
Schmieröle : 1093 bis 1095.
Schmierseife : Prüf. 956.
Schmirgel : Darst. 1022.
Schröckingerit : Vork., Zus., Eig. 1195; Krystallf. 1196.
Schwämme : Bestandth. 829.
Schwefel : Const. 11; Verh. 119; Verh. mit Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff im diëlektrischen Zustand 119; Vork., Eig. 194; Nachw. 908; Best. 908; Vork. 1136; Krystallf. 1136.
Schwefelammonium : Entschwefelung des gelb gewordenen durch Kupfer 245; Einw. von Kupferoxyd 246; Einw. auf Oxyde 247.
Schwefelarsen, dreifach- : Verh. gegen Wasser 235.
Schwefelarsene : Darst., Zus., Eig., Verh. 233 bis 235.
Schwefelcadmium : Verb. mit Schwefelalkalien 198.
Schwefelcyanäthyläther : Bild., Eig. 298.
Schwefelcyanammonium : Verh. gegen Essigsäureanhydrid 296; Verh. 763; Umwandl. in Sulfoharnstoff 763.
Schwefelcyankalium, Rhodankalium : Lösungswärme 77; Darst. 295; Verh. gegen Phosphorchlorür 295, gegen Benzoylchlorid 296.
Schwefelharnstoff : Verh. 751; Const. 773.
Schwefelharnstoffbenzoësäure : Bild., Eig., Verh. 771.
Schwefelkalium : Verb. mit Schwefelzink u. Schwefelkalium 198; Einw. auf Salze 244.
Schwefelkalium, fünffach- : Verh. 247.
Schwefelkies : Röstöfen 1013.
Schwefelkohlenstoff : Verdampfung 19; Absorption durch Kohle 23; sp. W. 60; sp. G. 60.
Schwefelkohlenstoff, einfach- : Nichtbild. 309.

Schwefelkohlenstoff-Alkohol-Mischungen : Mischungswärme 60.
Schwefelkohlenstoff-Benzin-Mischungen : Mischungswärme 60.
Schwefelkupfer, Cu_2S : Bild. 246.
Schwefelmolybdäns. Ammoniak : als Reagens 960.
Schwefelnatrium, Na_2S : Verb. mit Schwefelzink u. Schwefelcadmium 198; Verhalten der Lösungen 248; Bild. 248.
Schwefelnatrium, fünffach- : Verh. 247.
Schwefeloxytetrachlorid : Bild. 200; Darst., Eig, Verh. 201, 202.
Schwefelpalladium : Bild., Eig., Verh. 195.
Schwefelplatin : Bild., Eig., Verh. 197.
Schwefelsäure : Untersch. von Pyroschwefelsäure 50; Lösungswärme 69, 77, 96; Wärmeentwicklung beim Niederschlag durch Chlorbaryum 96; Bild.-wärme fester Salze 108; Bild. 119; Elektrolyse der verd. 204; Verh. gegen Wasserstoff 205; Säuregehalt der wässerigen Schwefelsäure von verschiedenem sp. Gew. 205; Einfluſs von verschiedenen Verunreinigungen auf die Dichte 207; Lösl. von schwefels. Bleioxyd in Schwefelsäure 207; Const. des ersten Chlorids SO_2HCl 207; Best. im Wasser 908; Erk. in schwefels. Thonerde 984; Fabrikation 899, 1013, 1015; Reinigung von Arsen 1014.
Schwefelsäureanhydrid : Lösungswärme 69, 77, 108; Wärmeentwicklung bei der Hydratbild. 79; Einw. auf Aethylchlorid 648.
Schwefelsalze : Unters. 195.
Schwefels. Alkalien : Umwandl. in kohlensaure 981, in Tartrate oder Oxalate 982.
Schwefels. Ammoniak : Lösl. 87, 88; Einfluſs der Temperatur auf die Neutralisationswärme von Schwefels. und Ammoniak 64; Verh. gegen kohlens. Kali in Lösung 74; Lösungswärme 67, 78; Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen 88; Wärmeentwicklung beim Niederschlag durch Chlorbaryum 96; therm. Einw. auf Natriumborat 104; Darst. 1021.
Schwefels. Ammoniak-Kupferoxyd : Wärmeentwicklung beim Niederschlag durch Chlorbaryum 96; Lösungswärme 96.
Schwefels. Baryt : Lösungswärme 67, 68; Bild.-wärme 80; Darst. des krystallisirten 252.
Schwefels. Beryllerde : Lösungswärme 67; opt. Eig. 140; Zus. 258; angebliche Doppelsalze 259.
Schwefels. Blei : Bild.-wärme 80; Lösl. in Schwefelsäure 207; Lösl. in Lösungen der Acetate von Natrium und Metallen 278; Best. im chroms. 939.
Schwefels. Cadmiumoxyd : Lösungswärme 67.
Schwefels. Ceroxydoxydul : Zus. 261, 262.
Schwefels. Ceroxydoxydul-Ammoniak : Zus. 261, 262.
Schwefels. Chromoxyd : Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen 88.
Schwefels. Chromoxyd-Kali : Lösungswärme 67; Darst. 269.
Schwefels. Cinchonin : Circularpolarisation 170.
Schwefels. Eisen, basisches : Anw. für Desinfection 1052.
Schwefels. Eisenoxydul : Lösl. 88; Lösungswärme 67; Wärmeentwicklung bei der Oxydation durch Chlor und durch Sauerstoff 98; Verh. gegen Schwefelkalium 244; Wassergehalt des durch Alkohol gefällten 266; Einw. auf Kohlensäure 266.
Schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak : Wassergehalt 266.
Schwefels. Eisenoxydul-Kali : opt. Eig. 144.
Schwefels. Hydroxylamin : Schmelzp., Krystallf. 787.
Schwefels. Indium-Ammonium : Zus., Eig., Verh. 275.
Schwefels. Indium-Kalium : Zus., Eig., Verh. 275.
Schwefels. Kali : Lösungswärme 67, 68, 77; Bild.-wärme 80; Volumänderung u. Wärmeentwicklung beim Lösen 88; Wärmeentwicklung beim Niederschlag durch Chlorbaryum 96; opt. Eig. 141; Darst. 248.
Schwefels. Kali, saures : Lösungswärme 78, 96; Bild.-wärme 80; Bild.-wärme aus pyroschwefels. Kali 80, aus neutralem 80; Zustand in Lösung 91; Wärmeentwicklung beim Niederschlag durch Chlorbaryum 96.

Schwefels. Kali, zweifach : thermische Verhältnisse des wasserfreien 108.
Schwefels. Kali-Kupferoxyd : Wärmeentwicklung beim Niederschlag durch Chlorbaryum 96; Lösungswärme 96.
Schwefels. Kalium-Beryllium : Zus. 258.
Schwefels. Kalk : Lösl. und übersättigte Lösungen 44; Bild.-wärme 80; Darst. einer krystallisirten Verb. mit Fluorbaryum 253; Lösl. des Gypses 253; Lösl. in Glycerin 253.
Schwefels. Kobaltoxyd : Lösungswärme 67.
Schwefels. Kupferoxyd : Eig. der Krystalle 276; Lösl. 37, 38; Lösungswärme 67; Bild.-wärme 80; Volumänderung u. Wärmeentwicklung beim Lösen 88; Wärmeentwicklung beim Niederschlag durch Chlorbaryum 96; Lösungswärme 96; opt. Eig. 137.
Schwefels. Kupferoxyd-Kali : Zustand in Lösung 91.
Schwefels. Lanthanoxyd : Lösungswärme 67.
Schwefels. Magnesia : Lösl. 38; Lösungswärme 67; opt. Eig. 142; Anw. 1121.
Schwefels. Magnesia-Ammoniak : opt. Eig. 144.
Schwefels. Magnesia-Kali : opt. Eig. 144.
Schwefels. Manganoxydul : Lösungswärme 67.
Schwefels. Natrium-Beryllium : Zus. 258.
Schwefels. Natron : Lösl. 37; übersättigte Lösungen 42; Einfluſs der Temperatur auf die Neutralisationswärme von Schwefels. und Natron 64; Lösungswärme 67, 68, 78; Verdünnungswärme 71; Wärmeentwicklung bei der Hydratbild. 71; Bild.-wärme 80; Volumänderung u. Wärmeentwicklung beim Lösen 88; Wärmeentwicklung beim Niederschlag durch Chlorbaryum 96; Darst. 1018.
Schwefels. Natron, saures : Lösungswärme 78, 96; Bild.-wärme 80; Bild-wärme aus neutralem 80; Wärmeentwicklung bei Niederschlag durch Chlorbaryum 96.
Schwefels. Nickeloxyd : Lösungswärme 67; opt. Eig. 140, 142.
Schwefels. Nickeloxydul : Verh. gegen Schwefelkalium 244.
Schwefels. Salze, Sulfate : Wärmeentwicklung bei der Doppelzersetzung mit Chlorbaryum 64; Lösungswärme 67, 77; Einfluſs der Temperatur auf die Zers.-wärme der Sulfate durch Chlorbaryum 95; Lichtbrechungsvermögen 135; Doppelsalze mit selens. Salzen 213.
Schwefels. Strontian : Lösungswärme 67; Bild.-wärme 80.
Schwefels. Thalliumoxyd : Lösungswärme 67.
Schwefels. Thonerde : Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen 88; Verh. 260; Prüf. auf Schwefelsäure 934.
Schwefels. Thonerde-Kali : Lösungswärme 67.
Schwefels. Yttererde : Lösungswärme 67.
Schwefels. Zink : Lösl. 38; Lösungswärme 67; Bild.-wärme 80; Wärmeentwicklung beim Niederschlag durch Chlorbaryum 96; Lösungswärme 96; opt. Eig. 142; Verh. gegen Schwefelkalium 245.
Schwefelselens. Chromoxyd-Kali : Darst., Eig. 213.
Schwefelselens. Manganoxyd-Kali : Darst., Eig. 213.
Schwefelselens. Thonerde-Kali : Darst., Eig. 213.
Schwefeltellurwismuth : Vork., Zus. 1140.
Schwefelwasserstoff : Reibungscoëfficient 17; Absorption durch Holzkohle und Verflüssigung 23; Lösungswärme 69; Darst. 194; Art der Anw. 195; Auftreten bei der Elektrolyse von verd. Schwefelsäure 204; Verh. der wässerigen Lösung 244; Anw. zur Analyse 891; Best. in Wässern 904.
Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium : Lösungswärme 77.
Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium : Verh. der wässerigen Lösung 243.
Schwefelzink : Verb. mit Schwefelalkalien 198.
Schweflige Säure : Reibungscoëfficient 17; Absorption durch Holzkohle und Verflüssigung 23; Lösungswärme 69; Wärmeentwicklung bei der Oxydation durch Chlor und durch Sauerstoff 98; Wirk. des Sonnenlichts 164; Darst. 203; Siedep. 203; Einw. auf Jodblei 204; Bild. 205; Absorbirbarkeit durch Schwefelsäure 207; Verb. mit Chlor 209; Const. 212; Best. 909; Nachw. 977; Einw. auf Pflanzen 1043; Vork. 1229.

Schwefligs. Natron : Einw. auf Jodblei 204.
Schwefligs. Natron, saures : Anw. 1075, 1110.
Schwerspath : Vork., Bild. 1197.
Scolesit : Vork. 1176.
Seespinne : Blut 882.
Seide : Seidenraupenkrankheit 1107; Trennung von Wolle 1109.
Seife : Darst., Eig, Verh. 1060; Ammoniakseife 1062; Seifenwässer 1062; Lösl. in Glycerin 1063.
Selen : Wirk. des Lichts auf den elektrischen Widerstand des Selens 130; Darst. 214.
Selenige Säure : Lösungswärme 68; Bild. 212; Reduction 214.
Selenigs. Beryllium : Zus. 258.
Selensäure : Darst. 212; Best. 910.
Selensäureanhydrid : Bild. 212.
Selens. Beryllerde : opt. Eig. 141; Zus. 258.
Selens. Cadmiumoxyd : opt. Eig. 141.
Selens. Eisenoxyd-Ammoniak : opt. Eig. 139.
Selens. Eisenoxyd-Kali : opt. Eig. 139.
Selens. Eisenoxydul-Ammoniak : opt. Eig. 144.
Selens. Kali : opt. Eig. 141.
Selens. Kobaltoxyd : opt. Eig. 143.
Selens. Kobaltoxyd Ammoniak : opt. Eig. 144.
Selens. Kobaltoxyd-Kali : opt. Eig. 143.
Selens. Kupferoxyd-Ammoniak : opt. Eig. 144.
Selens. Kupferoxyd-Kali : opt. Eig. 143.
Selens. Magnesia : opt. Eig. 143.
Selens. Magnesia-Ammoniak : opt. Eig. 144.
Selens. Magnesia-Kali : opt. Eig. 143.
Selens. Manganoxydul : opt. Eig. 141.
Selens. Nickeloxyd : opt. Eig. 140.
Selens. Nickeloxyd-Ammoniak : opt. Eig. 143.
Selens. Nickeloxyd-Kali : opt. Eig. 143.
Selens. Salze : Doppelsalze mit schwefels. Salzen 213; Darst. von gemischten Salzen der Selensäure und Schwefelsäure 213; Darst. und Eig. der Aluminiumalaune und Chromalaune der Selensäure 214.
Selens. Thonerde-Kali : opt. Eig. 139.
Selens. Zinkoxyd : opt. Eig. 140.
Selens. Zinkoxyd-Ammoniak : opt. Eig. 144.
Selens. Zinkoxyd-Kali : opt. Eig. 143.
Selenschwefels. Chromoxyd-Kali : Darst. 213.
Selenschwefels. Eisenoxyd-Kali : Darst. 213.
Selenschwefels. Kupferoxyd-Kali : Darst., Eig. 214.
Selenschwefels. Salze : Darst. 213.
Selenschwefels. Thonerde-Kali : Darst., Eig. 213.
Senarmontit : Bild. 1151.
Senegawurzel : Extract 858; Verh. 858.
Senf : Verfälschung 850; Prüf. des gelben 971.
Senfölbenzoësäure : Bild., Eig., Verh. 772.
Senföle : Bild. 770.
Serpentin : Vork., Eig., Zus. 1175, 1217; Zus. 1203; Bild. 1204.
Serumeiweifs : Zus. 886 bis 889.
Sesamöl : Verh. 1069.
Sieden : Siedepunkte von Chlorsubstitutionsproducten organischer Verbindungen, insbesondere der Cyanüre 29; Siedepunkte homologer Körper 31; Theorie der fractionirten Destillation 81; Best. des Siedepunkts für jeden Druck unter 1 atm 82, bei normalem Barometerstand 83.
Siedepunkt : Best. 984.
Siegellack : Frictionssiegellack 1105.
Sierra Morena : Erzlager 1209.
Signalfeuersätze : Darst. 1032.
Silber : elektrochem. Aeq. 125; Wirk. des Lichts auf die Haloïdsalze des Silbers 164; Silberfunde 243; Zus. von natürlichem brüchigem 289; Wiedergew. aus Cyansilberbädern 289; Abscheid. des Kupfers 290; ammoniakalische Silberverb. 290; Prüf. 946; Best. 946, 947; Amalgamationsverfahren 990; Versilbern 1007; Verh. der Salze 1129.
Silbercarbodiimid : Darst., Eig., Verh., Const. 740.
Silberharnstoff : Bild., Eig., Verh., Zus. 747.
Silberlicht : 1101.
Silberoxyd : Dissociation 113.
Silberpalladiumsulfopalladat : Bild., Eig. 196.
Silbersalze : Verh. gegen Wasserstoff 289; Reduction 1026.
Silbersuperoxyd : Verh. 179.
Silicate : Const. 1135; Const. der Chlor oder Fluor haltenden 1182.

Silicium : sp. W. 58.
Siliciumchlorid : siehe Chlorsilicium.
Siliciumphenyltrichlorür, Silicobenzoyltrichlorür : Darst., Eig., Verh. 523.
Silicobenzoësäure : Bild., Verh. 523.
Silicobenzoësäureanhydrid : Darst. 523; Eig., Verh. 524.
Silicobenzoyltrichlorür, Siliciumphenyltrichlorür : Darst., Eig., Verh. 523.
Silicoëssigäther : Darst., Eig., Verh. 522.
Silicoëssigsäure : Darst., Eig. 523.
Simarubeen : indische 859.
Smaragd : Färbung 1172; sp. G. 1172.
Smaragdit : Vork. 1152; Zus. 1156.
Soda : Arsengehalt der Pyrite in den Producten der Sodafabriken 1014; Fabrikation 1018.
Solanidin : Verh., Erk. 962.
Solanin : Vork. 817, 818; Verh. 818; Verh., Erk. 962; Vork. in Kartoffeln 962.
Sonne : Bestandth. der Atmosphäre 153; chem. Intensität des Sonnenlichts 162; Färbungen des Glases durch Insolation 163.
Sonnenblume : Bestandtheil 859.
Sorbinsäure : Verh. 605, 607.
Sorbinsäuredibromid : Darst., Eig. 606.
Sorbinsäuretetrabromid : Darst., Salze 605; Verh. 606.
Spargel : Zuckergehalt 850.
Spathiopyrit : Vork., Krystallf. 1145; Zus. 1146.
Spectrum : Anw. zur Messung hoher Temperaturen 54; Spectroskope 146; Spectralilluminator 147; Objectivdarstellung der Metallspectren 147; quantitative Spectralanal. von Farbstofflösungen 147; Spectronatrometer 147; Spectren der Gase 148, der Metalloïde 149; Spectrum der Bessemerflamme 150, der Erbinerde 150; angebliche Spectrallinie des Eisens 150; Spectrum des elektrischen Kohlenlichts 150, einiger Kobaltverb. 150, explodirender Schiefsbaumwolle 151, des Nordlichts 151; Spectren mittels des Inductionsfunkens 151, zwischen Bleielektroden 152; Spectrum des Goldchlorids 152; Flammenspectrum von Thalliumsalzen 152; Funkenspectrum von kohlens. Lithion 152; Abhängigkeit des Spectrums chem. Verb. von denjenigen der Bestandtheile 153; quantitative Spectralanal. von Legirungen 153; ultraviolette Spectren 154; salpeters. Nickel als Absorptionspräparat 154; spectroskopische Unters. des Chlorophylls 154 bis 157; Absorptionsspectren von Naphtalin 157, von Thallen 158, von Uransalzen 158; Wellenlängen des Spectrums 160; Vertheilung der chem. Wirk. im Spectrum 160; Albertotypie eines photographirten Diffractionsspectrums 166; Absorptionsspectrum des Anthrapurpurins 451, des Chinizarins 455.
Speichel : Bestandtheil 877; Nachw. von salpetriger Säure 917.
Speiskobalt : Vork. 1145; Zus. 1146.
Sphärosiderit : Zus. 1194.
Sphen : Vork., Krystallf. 1180.
Spinell : Vork. 1152; Zus. 1156; Krystallf., Vork. 1161.
Sprengmittel : 1026; Explosionskraft 1030.
Stabeisen, Schmiedeeisen : Gasabsorption 998; Gewg. direct aus Erzen 1001; Regenerirung von verbranntem 1003.
Stärke : Metallverb., Formel 828; Vork. im Eigelb, in der Leber, in Thieren 828; Verh. 828, 829; Erk. 973, 974; verschiedene Arten 1068; Fabrikation 1069; Stärkezucker 1069.
Stahl : Magnetisirbarkeit 132; Verh. gegen Säuren 263; Best. des Schwefels 909; Best. des Mangans 936; Absorption von Gasen durch Gufsstahl 997; Bessemerprocefs 998; Gewg. direct aus Erzen 1001; Darst. aus Roheisen 1003, 1005; Vertheilung des Kohlenstoffs 1004; Gufsstahlbereitung 1004; Härten 1005; Wiederherstellung verbrannten Stahls 1005; Specialstahl 1006; stahlartige Legirungen 1006.
Stalagmiten : Vork., Zus. 1224.
Stannbutyl : Bild. 520.
Stanntetrapropyl : Bild., Eig., Verh. 519.
Stanntributyljodür : Darst., Eig., Verh. 521.
Stanntributyloxydhydrat : Bild., Eig., Salze 521.
Stanntripropylcyanür : Bild. 519.
Stanntripropyljodür : Darst., Eig., Verh. 519.

Stativ : 985.
Staurolith : Vork. 1152; Zus. 1156; Zus., Verh. 1172.
Stearin : Best. des Paraffingehalts in Stearinkerzen 955.
Stearins. Natron : Anw., Eig. 615.
Steine, künstliche : Darst. 1085; Feuerbeständigkeit der Dinassteine 1088.
Steinkohle : Phosphorsäuregehalt der Asche 229; Classifikation 1086; Anw. Zus. 1087; Vork. 1088; Veränderung beim Lagern 1088; Befeuchten 1089; Zus., Anw. 1089; Koks 1090; Cinder 1091; Abfälle 1091.
Steinkohlentheeröl : Bestandtheil 884.
Steinmark : Zus. 1174.
Steinsalz : opt. Verh. 157; vgl. Chlornatrium.
Stickoxyd : Reibungscoëfficient 17; Einfluſs auf das sp. G. der Schwefelsäure 207.
Stickoxydul : Molekulargewicht und Schallgeschwindigkeit 9; Reibungscoëfficient 17; Wirk. auf Organismen 218.
Stickstoff : wechselnde Valenz 10; Reibungscoëfficient 17; Verh. gegen elektrische Ausströmung bei Gegenwart von Wasserdampf 119; Spectrum 148, 149; Verb. mit Wasserstoff 182; Nichtoxydation des Stickstoffs faulender Subst. durch die Wirk. der Kohle 217; Best. 914; Apparat zur Best. 985; Absorption durch Eisen 997; Aufnahme durch die schwarzen Zersetzungsproducte von Kohlehydraten 1044; Vork. 1229.
Stickstoffoxychloride : Bild. 232.
Stilben : Bild. 848, 875, 877, 879; Siedep. 895, (1).
Stilbenalkohol, Hydrobenzoïn : Verh. 478.
Stofs : Gesetze 51.
Strahlstein : Vork., Zus. 1168.
Stroh : Zus. 844; Grünfärben 1127.
Strontian : Wärmeentwicklung bei der Hydratbild. 79; Hydratbild.-wärme, Lösungswärme 84.
Strontianhydrat : Bild.-wärme 79; Lösungswärme 84.
Strontium : Scheid. von Baryum 933.
Strontiumdioxyd : Verb. mit Wasser, Krystallf. 249.
Strophantin : Vork., Eig. 818.
Struvit : Vork. 1188.
Strychnin : Wirk. 898; Erk. 951; Untersch. 960; Untersch. u. Scheid. von Curarin 961; Nachw. 964.
Styrolbromid : Bild. 858; Eig., Verh. 859.
Styron : Verh., Salzsäureäther 404.
Styronbromid, Phenylglycerindibromhydrin, Stycerindibromhydrin : Zus., Darst., Eig., Verh. 403.
Succinate : siehe die bernsteins. Salze.
Succincarbaminsäure : Darst. 761; Eig., Salze 762.
Succinsulfocarbaminsäure : Darst., Eig., Verh. 762.
Sulfäthyldioxycarbons. Isobutyl : Darst., Eig., Verh. 527.
Sulfate : siehe die schwefels. Salze.
Sulfhydantoïn : siehe Glycolylsulfoharnstoff.
Sulfisobutyldioxycarbons. Aethyl : Darst., Eig. 527; Verh. 528.
Sulfoacroleïnschweflige Säure : Darst., Kaliumsalz, Verh. 652.
Sulfobrenztraubensäure : Verh. 563.
Sulfobromtoluolsäure : Bild., Eig., Salze, Chlorid, Amid 675.
Sulfobuttersäure, α- : Bild., Eig., Salze 655.
Sulfobuttersäure, β- : Bild., Eig., Salze 655.
Sulfocamphylsäure : Darst., Eig., Bleisalz, Verh. 683.
Sulfocarbaminsäure : Abkömmlinge 773.
Sulfocarbamins. Ammoniak : Einw. auf Aldehyde u. Aceton 461.
Sulfocarbamins. Diäthylidenammonium : Bild., Verh. 462.
Sulfocarbamins. Dibenzylidenammonium : Bild., Eig., Verh. 462.
Sulfocarbanilid : Bild. 735; Verh. 762.
Sulfocarbnaphtalid : Verh. 769.
Sulfocarbonylchlorid : Darst. 308; Eig., Verh. 309; Einw. auf Amide 770, 771, auf Amidobenzoësäure 771.
Sulfocarbonylchlorid, polymeres : Bild., Eig., Verh. 309.
Sulfocarbonyloxyäthylsulfmethyl : Darst., Eig., Verh. 532.
Sulfocarbonyloxymethylsulfäthyl : Darst., Eig., Verh. 531.
Sulfocarbtoluid : Bild. 736.
Sulfoharnstoff : Bild., Eig., Entschwefelung 744; Einw. auf Anhydride 762; Verh. 763, 764.
Sulfoïsonaphtoësäure : Bild., Salze 682.

Sulfokresolsäure : Darst., Eig., Salze 675.
Sulfonaphtoësäure, α- u. β- : Salze 682.
Sulfoorthotoluidinsäure : Darst., Eig., Verh., Salze, Derivate 672 bis 676.
Sulfophloroglucinsäure : Bild., Verh., Anhydrid 685.
Sulfopimelinsäure : Bild., Eig., Verh. 683.
Sulfopropionsäure : Bild. 653.
Sulfopropionsäure, α- : Darst., Eig., Salze 654.
Sulfosäuren : Darst. 648.
Sulfosalicylsäure : Verh. 678.
Sulfotoluolsäure : Bild., Eig. 675.
Sulfotoluylsäure : Darst., Eig., Salze, Verh. 678 bis 680.
Sulfurylbromid : Nichtbild. 210.
Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 : Bild. 202, 209; Darst. 209.
Sumach : Extract 1111.
Sumachgerbsäure : Darst., Eig., Verh. 640.
Sumpfgas, Methylwasserstoff, Grubengas : Reibungscoëfficient 17; Verh. gegen elektrische Ausströmung 118.
Superphosphate : Zurückgehen der Phosphorsäure 254; Anal. 923; Zurückgehen 1049.
Syenitgranit : Vork. 1215; Zus. 1216.
Syeporit : Zus., Vork., Krystallf. 1148.
Sylvin : Vork. 1201.

Tabak : Zus. 851.
Tachylyt : Zus. 1221; Bild. 1222.
Talg : Reinigung 1060.
Talk : Pseudom. nach Pektolith 1204.
Tapeten : Arsengehalt 925; Brocatfarben 1126.
Tartrate : siehe die weins. Salze.
Tartrophtalsäure : Verh. 635.
Tasmanit : Vork., Abstammung 1202.
Taurin : Umwandl. in Taurocarbaminsäure 759, 760.
Taurocarbaminsäure : Bild., Darst. 759; Eig., Salze, Verh. 760; Synthese 760; Const. 761.
Tectochrysin : Vork. 862.
Tellur : Darst. 214; Tellurmineralien 1140, 1146.
Tellursäure : Reduction 214.
Tellurschliche : Verarbeitung 991.
Tellurwismuth : Vork., Zus. 1140 bis 1143.
Temperatur : Begriff 52; Temperaturmaafs 52; Best. des Nullpunkts 52; Messung hoher Temperaturen 52 bis 54; Erzeugung hoher Temperatur 54; Einflufs der Temperatur auf die Wärmeentwicklung bei chem. Vorgängen auf nassem Weg 64.
Tereben : Darst., Eig., Dampfd., Verh. 370 bis 374; Umwandl. in Cymol 371, 373, 374.
Terebenchlorhydrat : Darst., Eig., Verh. 372; Verh. 373.
Terebinsäure : Bild., Eig. 607; Salze, Verh. 608.
Terephtalsäure : Bild. 617, 618, 619, 847.
Terpen : Vork. 864.
Terpene : des Muskatnufsöls und des Pomeranzenöls 369.
Terpentinöl : Wirk. 188; Verh. 360; Const. 361; Tereben desselben 370; Verh. 956; Erk. 972.
Tetraamylammonium : Wirk. 884.
Tetrabromäthan : Bild., Eig. 314; Bild. 568.
Tetrabrombuttersäure : Bild. 603; Eig. 604.
Tetrabromcapronsäure : siehe Sorbinsäuretetrabromid.
Tetrabromkohlenstoff : Bild., Eig. 307.
Tetrabromoxysulfobenzid : Bild. 672.
Tetrabutylphosphoniumjodid, Iso- : Bild. 822.
Tetrachlorchinon : Bild. 672.
Tetrachlorjod : Nichtbild. 216.
Tetrachloroxysulfobenzid : Bild. 672.
Tetracodeïn : Zus., Bild. 811.
Tetrahydrophtalsäure : Bild., Verh., Salze 634.
Tetrajodoxysulfobenzid : Bild. 672.
Tetrajodparaoxybenzoësäure : Bild. 672.
Tetramethylammonium : Wirk. 884.
Tetramylphosphoniumjodid : Bild., Eig. 822.
Tetra-α-naphtolhemianhydridpyromellitheïnsäure, α-, β- u. γ- : Bild. 444; Darst., Eig. 445.
Tetranitronaphtaline : Darst., Eig. 369.
Tetraphenol : Bild. 602.
Tetraphenyläthylen : Bild. 493.
Tetraplatinsulfoplatinat : Darst., Eig., Verh. 197.
Tetraplatinsulfostannat : Bild., Const., Eig., Verh. 196.
Tetrapotetramorphin : Zus., Bild. 811.
Tetrapropylarsoniumjodid : Darst., Eig., Verh. 520.

Tetrapropylphosphoniumjodid : Iso- : Darst., Eig. 821.
Tetratereben : Bild., Zus., Eig. 371.
Tetrathionsäure : Const. 212.
Thallen : Fluorescenz u. Absorptionsspectrum 158.
Thallium : Lichtbrechungsvermögen 185; Flammenspectrum von Thalliumsalzen 152; Bild., Eig., Verh. der Vanadate 279 bis 281; Abscheid. aus dem Flugstaube der Schwefelsäurefabriken 282; Bild. von Thalliumalaun 282; Scheid. von Vanadin 944.
Thamusbeeren : Darst. eines rothen Farbstoffs 858.
Thee : Zus. 851 bis 858; Verfälschung 852; Wirk. 877; Prüf. 974.
Theerfarben : Namen, Formeln 1115.
Thermochemie : siehe Wärme.
Thermometer : Best. des Nullpunkts 52.
Thiere : Ernährung 868; Fütterungsversuche 869; Einflufs des Luftdrucks 871; Athmung 872; Oxydation 872; Fäulnifs im Organismus 884; Nahrung u. Leistungsfähigkeit 1059.
Thierfaser : 1107.
Thierkohle : Prüf. 925.
Thioanilin : Bild. 770.
Thiocuminamid : Verh. 775, 776.
Thiocymol : Bild. 481, 482, 483, 485; Const. 482, 487; Eig., Verb. 488, 485; Verh. 484, 486; Methyläther 486.
Thioglycolsäure : Bild., Salze 658.
Thionylchlorür : Darst. 200; Bild. 202.
Thiuramamin, Schwefelharnstoff : Const. 773.
Thiuramcarbomethyl, Carbothialdin : Const. 774.
Thiuramdisulfid : Const. 773.
Thiuramsulfhydrat, Carbaminsäure : Const. 773.
Thiuramsulfid : Const. 773.
Thon : Zus. von feuerfestem 1036; Verh. gegen Glas bei hoher Temperatur 1037; Glasur auf Thongeschirr 1040; Vork., Zus. 1176.
Thon, schiefriger : Vork., Zus. 1226.
Thonerde : Scheid. von Eisenoxyd 984; Best. in Phosphaten 984.
Thonerde-Natron : Anw. 1120.
Thonerdeseife : Anw. 1103.
Thran : Verh. 1069.
Thymocymol : Darst., Eig., Verh. 861, 862.
Thymol : Gährungswidrigkeit 886.
Thymothiocymol : Darst. 484; Eig., Verb., Verh. 485.
Thymsulfotoluylsäure : Darst., Eig., Verh., Magnesiumsalz 680.
Tiegel : Platintiegel 988.
Tinte : Darst. verschiedener 1128.
Tirolit : Zus. 1189.
Titanchlorid : Verb. mit Aethern u. s. w. 515; siehe Chlortitan.
Titaneisen : Vork., Zus. 1183.
Titansäure : Anw. 901; Best. 942, 948.
Tolallylsulfür : Bild. 402.
Tolan : Bild., Eig. 478; Bild. 788.
Tolidin : Bild. 726.
Tolubalsam : Ursprung 867.
Toluchinone : gechlorte 502.
Toluidin : Scheid. von Pseudotoluidin 708; Verh. gegen Nitrobenzol 720.
Toluol : Siedepunkte der Chlorderivate 29; Oxydation 800; Verh. 849, 851.
Toluolderivate : Unters. 855.
Toluoldisulfosäuren : Eig. 668.
Toluolsulfosäuren : Verh. 678.
Toluylchloracetamin : Bild., Eig. 699.
Toluylsäure : Darst., Eig., Verh. 624.
Toluylsäure, α- : Bild. 733.
Toluylsäureamid, α- : Darst., Eig. 732; Verh. 733.
Tolylcyanid : Verh. 736.
Tolyphenylketon : Verh. 349, 488; Bild. 479; Bild., Eig., Verh. 484, 486.
Tolylphenylketone : Bild., Eig. 375.
Torf : Zus. 845.
Trachyt : Vork. 1215; Zus. 1216; Eintheilung 1218; Vork., Zus. 1223.
Trachyttuff : Vork., Zus. 1220.
Transpiration : von Gasen 16; von Salzlösungen 34.
Trappgranulit : Vork., Zus. 1211; Bild. 1212.
Traubensäure : Bild., Eig. 568, 569.
Traubenzucker : Best. 965, 966; Verh. 967; Nachw. 969.
Trautwinit : Vork., Zus. 1202.
Trehalose : Vork. 829.
Triacetylanthrapurpurin : Darst., Eig. 452.
Triäthylentritoluyltriamin : Bild., Eig. 698.
Triäthylphosphinoxyd : Bild. 820.
Triamidobenzol : Darst., Eig. 697.
Triamidoorcin : Unters. 718.
Triamylphosphin : Darst., Verh. 822.
Triamylphosphinoxyd : Bild., Eig. 822.
Tribenzhydroxamsäure : Krystallf. 789.

Trybenzhydroxymalin : Krystallf. 738.
Tribenzoylanthrapurpurin : Darst., Eig. 452.
Tribenzylbenzol : Bild. 884.
Triberg : Gesteine 1208.
Tribromäthylenbromid : Bild., Eig., Verh. 604.
Tribromanilin : Verh. 695.
Tribrombenzol : Bild., Eig. 855.
Tribromessigsäure : Darst., Eig., Verh. 537.
Tribromnaphtalintetrabromid: Krystallf. 1.
Tribromorcichinon : Bild. 424.
Tribromresochinon : Bild., Eig., Verh. 423.
Tribromtoluidin : Bild., Eig., Verh. 674.
Tributylamin : Darst. 690; Eig., Verh. 691.
Tributylamin, normales : Eig. 331.
Tributylarsin : Bild., Verb. 522.
Tributylphosphin, Iso- : Darst. 821; Eig., Verh. 822.
Tricarballylsäure : Bild. 570, 598; Salze 571, 598.
Trichloracetonitril : Darst., Verh., Eig., Dampfd. 730.
Trichloracetylbromid : Darst., Eig., Verh. 536.
Trichloracetylchlorid : Darst., Eig. 536.
Trichloräthoxyläthylen : Bild., Verh. 315, 316.
Trichloräthylen : Bild., Eig., Verh. 465.
Trichloräthylenchlorid : Einw. auf Natriumalkoholat 317.
Trichlorbuttersäure : Bild., Eig., Verh. 566.
Trichlordibrompropan : Bild. 380.
Trichloressigsäure : Darst. aus Chloralhydrat 535; Salze 536; Haloïdderivate 536.
Trichloressigs. Natron : Bild.-wärme 106.
Trichlorhydrochinonsulfosäure : Verh. 629.
Trichlormethylsulfonchlorid : Bild. 653.
Trichlorpropylen : Bild., Eig., Verh. 380.
Trichlortoluorthochinon : Bild. 503; Eig. 504.
Tricodeïn : Zus., Bild. 811.
Tridymit : Vork. 1150.
Triisobutylen : Verh. 301.
Trijodmethylrosanilin : Darst. 708.
Trijodphenol : Bild. 418.
Trimellithsäure : Bild. 629; Anhydrid 634.
Trimellithsäuremethyläther : Eig. 634.
Trimethylacetonitril : siehe Butylcyanür.
Trimethylamin : Anw. 688.
Trimethylanisbetaïn : Darst., Eig. 785; Eig., Verh. 786.
Trimethylbenzbetaïn : Darst., Eig. 784; Salze, Verh. 785.
Trimethylcarbinol : Darst. 332.
Trimethylessigsäure : Darst. 753; Siedep., Lösl., Salze 574; Identität mit Pivalinsäure 482, 575.
Trimethylmelamin : Bild., Eig. 743.
Trimethylrosanilin : Methylchlorhydrat, Methylhydrat, Jodmethylat, Methylpikrat 702.
Tri-α-naphtolhemianhydridpyromellitheïnsäure : Bild., Zus. 444; Darst., Eig. 446.
Tri-α-naphtolpyromellitheïnsäure : Bild., Zus. 444; Darst., Eig. 446.
Trinitranilin : Verh. 697.
Trinitroazoxybenzol : Bild., Verh. 723.
Trinitroazoxytoluol : Bild. 725.
Trinitroglyceryl : Darst. 321; Verh. 322.
Trinitronaphtaline : Darst., Eig, Verh. 388.
Trinitrophenoläther, essigs., Acetylpikrat : Darst. 415; Eig., Verh., Bild. 416.
Trioxamyliden : Bild. 476.
Trioxyanthrachinon : siehe Anthrapurpurin.
Trioxytrinitroazobenzol : Bild., Eig. 723.
Triphenylamin : Darst. 704; Eig., Bild., Krystallf., Verh. 705.
Triphenylbenzol : Bild., Eig., Verh. 490.
Triphenylguanidin : Bild. 785, 770.
Triphloretid : Bild., Eig. 629.
Triplit : Vork., Zus. 1185.
Tripropylarsin : Bild. 518, 520; Verh. 530.
Tripropylphosphin : Bild. 518.
Tripropylphosphin, Iso- : Darst., Eig., Verh., Jodhydrat 821.
Tripropylsulfinjodid : Bild., Chloroplatinat 517.
Tripseudotolylguanidin : Bild., Eig. 709.
Trisulfocarbons. Acetonin : Bild., Const., Verh. 463.
Trisulfocarbons. Ammoniak : Einw. auf Aldehyde u. Aceton 461.
Trisulfocarbons. Butyl : Darst., Eig., Verhalten 528.
Trithionsäure : Bild., Const. 210, 211, 212.
Trithions. Kali : Verh. 211.
Triticinschwefelsäure : Bild. 833.
Trögerit : Zus. 1191.
Trona : Zus., Bild. 1194.

Tschermakit : Vork., Eig., Zus. 1169.
Tuff : Vork. 1215; Zus. 1216, 1218.
Turmalin : Vork. 1155.
Tyrosin : Bild. 836; Verh. 881.

Ueberchlors. Beryllium : Zus. 258.
Ueberjodsäure : Lösungswärme 68; Neutralisationswärme 100; Const., Basicität 217; Scheid. von Jodsäure 918.
Ueberjods. Beryllium : Zus. 258.
Uebermangans. Kali : Lösungswärme 68, 77; therm. Reactionsconstante als Oxydationsmittel 99.
Uebermangans. Zink : Darst., Eig., Verh. 274.
Ulminsubstanzen : Const. 730.
Ultramarin : Abwesenheit von Stickstoff 1023; Zus. 1024.
Unona odoratissima : Oel 865.
Unterchlorige Säure : therm. Reactionsconstante als Oxydationsmittel 98; Erk. u. Best. 911.
Unterphosphorige Säure : Salze 225; Einw. derselben und ihrer Salze auf andere Salze 226; Verh. gegen Phosphorchlorür, gegen Phosphoroxychlorid, gegen Phosphorchlorid 228.
Unterphosphorigs. Baryt : Lösungswärme 68; Einw. auf salpeters. Silber, auf Kupfersulfat 226.
Untersalpetersäure : Lösungswärme 69; Const. 219; Einw. auf Borchlorid 286.
Unterschwefelsäure : Const. 212.
Unterschwefels. Baryt : Lösungswärme 68.
Unterschwefels. Blei : opt. Eig. 140.
Unterschwefels. Kali : Lösungswärme 68; opt. Eig. 140.
Unterschwefels. Kalk : opt. Eig. 140.
Unterschwefels. Lithium : opt. Eig. 141.
Unterschwefels. Rubidium : opt. Eig. 140.
Unterschwefels. Salze : Circularpolarisation 171.
Unterschwefels. Silber : opt. Eig. 141.
Unterschwefels. Strontian : opt. Eig. 140.
Unterschweflige Säure : Const. 212.
Unterschwefligs. Natron : Lösungswärme 68; Anw. 935.
Uramidocapronsäure : Bild. 761.
Uramidoïsäthionsäure : siehe Taurocarbaminsäure.
Uran : Fluorescenz u. Absorptionsspectrum der Uransalze 158 bis 160; Scheid. vom Chrom 937.
Uranosphärit : Zus. 1160.
Uranospinit : Darst. 1190; Zus. 1191.
Uranotil : Vork. 1178, 1179; Zus. 1179.
Uranoxyd : Scheid. von Phosphorsäure 924.
Urethan : Bild. 529; Verh. 741.
Urin : siehe Harn.
Uvitonsäure : Nichtbild. 561.

Vacuum : Metallgufs im Vacuum 1008.
Valeral-Ammoniak : Bild. 475; Verh. 476.
Valeriansäure : Circularpolarisation 174, 175; Bild. 572.
Valeriansäure, active : 576.
Valeriansäure, aus Gährungsalkohol : Darst., sp. G. 544.
Valeriansäure-Aethyläther : Lichtbrechung 136; Circularpolarisation 174.
Valeriansäure-Aethyläther, Normal- : Eig. 331; Siedep., sp. G. 572.
Valeriansäure-Amyläther : Circularpolarisation 174, 175.
Valeriansäure-Butyläther : Circularpolarisation 174.
Valeriansäure-Methyläther : Lichtbrechung 136; Circularpolarisation 174.
Valeriansäure-Propyläther : Circularpolarisation 174.
Valerians. Wismuth : Zus. 572.
Valeritrin : Darst., Eig., Verh., Salze 691.
Valerylchlorid : Ums.-wärme 106.
Vanadin : Best. 944; Scheid. von Thallium 945.
Vanadinsäure : Verh. 279; Chlorovanadate 279.
Vanadins. Thallium : Bild., Eig., Verh. der verschiedenen Salze 279 bis 281.
Veratramarin : Vork. 856.
Veratrin : Verh. 809.
Verbindungen : Volumänderung bei der Bild. fester 18; Abhängigkeit des Spectrums chem. Verb. von denjenigen der Bestandtheile 152.
Verbrennung : des Eisens 181; unvollständige Verbrennung 181.
Verdampfung : von Flüssigkeiten 19.
Verwitterung : 1208.
Vesuv : Zus. der Asche 1224, der Emanationen 1229.
Vesuvasche : Zus. 1224.
Vesuvian : Vork., Eig. 1170.
Vogelsäure, acide avique : Vork. 1047.
Volum : Molekularvolum der Lösungen der Wasserstoffsäuren 81.

Vorlesungsversuche : Nachweis von Leuchtgas im inneren dunklen Theil der Leuchtflamme 177; Verh. von activem Wasserstoff 178, von activem Sauerstoff 179; Verh. des elektrolyt. dargestellten Silbersuperoxyds 179; chem. Unterschied zwischen Kalium u. Natrium 179; Untersch. der Elemente der Phosphorgruppe gegenüber den Halogenen 180; Bild. von Bromwasserstoff 180; grüne Färbung der Alkoholflamme durch Borsäure 180; Ueberwindung chem. Affinität durch mechan. Kräfte, Zers. der essigs. Cyaninlösung durch Seide 181; Verbrennung des Eisens 181.

Vulkanöl : 1094.

Wachholderbeeren : Zus. 858.

Wacke : Vork., Zus. 1222.

Wärme : Fortpflanzung in Krystallen 2; Wärmeleitung der Gase 6; Thermodiffusion 15; Verdunstungskälte 22; Wärmeentwicklung bei der Verdichtung von Gasen durch feste Körper 22; Thermodynamik 51; mechanisches Aeq. 51; Messung von Temperaturen 52; Wärmeausdehnung fester Körper 55; Wärme-Nachwirkung 56; Verhältnifs der beiden sp. W. 56; mechanisches Aeq. 56; sp. W. einiger Elemente 58; sp. W. u. Mischungswärme von Flüssigkeitsgemischen 58; sp. W. von Salzlösungen u. Auflösungswärme von Salzen 61; Einflufs der Temperatur auf die chem. Wärmeentwicklung 64; Wärmeentwicklung beim Lösen in Wasser 66 bis 73, 76 bis 78; Wärmeentwicklung beim Verdünnen von Salzlösungen 71; Verbindungswärmen bezogen auf den festen Zustand 76; Beziehungen zwischen den Lösungswärmen 78; Wärmeentwicklung bei der Bild. krystallisirter Hydrate 79; Wärmeentwicklung bei der Bild. von sauren Salzen, von Doppelsalzen, von Salzen aus den Anhydriden der Säuren u. Basen u. aus den Hydraten derselben 80; Wärmeentwicklung bei der Einw. zwischen den Wasserstoffsäuren u. Wasser 81; Lösungswärme von Basen 83, gemischter Salze 85, wasserfreier Salze 87; Thermoneutralität 90, 92; thermische Erscheinungen bei Auflösung des Chlors in Wasser und bei Oxydation verschiedener Salze durch Chlor 97; Wärmewirk. verschiedener Oxydations- und Reductionsmittel 98; Neutralisationswärme der Ueberjodsäure 100; therm. Verh. der Haloïdsäuren gegen Basen 100; Bild.-wärme einiger Cyanide 102; Bild.- u. Umwärme von Boraten 104; therm. Verh. von Alkaliacetanhydrid 105; Bild.-wärme von Alkaliacetaten 106; Um.-wärme von Chloriden fetter Säuren 106; Verbrennungswärme der Ameisensäure 107; Bild.-wärme fester Salze 108; Affinität des Sauerstoffs zu Metalloïden 108; gemeinschaftliche Affinitätsconstante 109; Grundsätze der Thermochemie 109; Transformationswärme 110; Zers. des rothen Quecksilberoxyds durch Wärme 110, von Metallcarbonaten 112, von Chlorcalciumammoniak u. Calciumcarbonat 113; von Chlorschwefel, Ammoniumsalzen, Chlorcalcium 114; Theorie der Dissociation 114; Beziehung zwischen Wärme und Elektricität 117; Einfluß der Erwärmung auf die elektromotorische Kraft 122; Verbrennungswärme explosiver Substanzen 1026, 1028; Anw. zum Desinficiren 1053.

Wagnerit : Zus. 1185.

Wallfischthran : Verh. 1069.

Walpurgin : Zus. 1191.

Warringtonit : Zus., Krystallf. 1199.

Wasser : Bewegungen des Camphers u. gewisser Flüssigkeiten auf der Wasseroberfläche 26; Dichtigkeitsmaximum 28; Wärmeentwicklung beim Lösen in Wasser 66; Verh. des Wasserdampfs gegen elektrische Ausströmung 119; elektrochem. Aeq. 125; Synthese 179; Beschaffenheit und Reinigung von Trinkwasser 183; Wasseranalyse eines Brunnens in der Nähe eines Kirchhofs 186; Regenmenge und deren Ammoniak- und Salpetersäuregehalt 186; Anal. des Moldauwassers 187; Meerwasserluft 188; Ozonwasser 191 bis 194; Unters. von Brunnenwasser 890; Einw. auf Metalle 899; Härtebest. 901; Best. der Schwefelsäure 903; Best. des Schwefelwasserstoffs 904; Best. der salpetrigen Säure 905; Best. der Salpetersäure 905; Wasseranal. 907; Prüf. 908; Best. der organ. Subst. 908; Best. des freien Sauerstoffs 981; Reinigung des Speisewassers für Dampf-

kessel 1009; Explosion durch Wasserdampf 1009; Krystallwasser, Constitutionswasser, Halbhydratwasser 1135; Zus. von Meerwässern 1231, von Seewasser 1232; Zus. von Flufswässern 1233, von Quellwässern 1235.
Wasser-Alkohol-Mischungen : sp. W. u. Mischungswärme 60, 61.
Wasserbad : 987.
Wasserglas : Zus. 1019.
Wasserluftpumpe : 985, 986.
Wasserstoff : Molekularverhältnisse 6; Diffusionsverhältnisse 7; Molekulargewicht und Schallgeschwindigkeit 9; Transpiration 16; Reibungscoëfficient 17; Wärmeentwicklung bei der Absorption durch Platinschwarz u. durch Palladium 22; Verhältnifs der beiden sp. W. 56; Spectrum 149; Verh. des activen 178; Vermeidung von Explosionen beim Gebrauch von Wasserstoffentwicklungsapparaten 181; Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen in dem aus Zink und verd. Säure dargestellten Wasserstoff 182; Verb. mit Stickstoff 182; Verb. mit Chlor 182; Darst. von reinem Knallgas 183; Einw. auf Kohlenstoff 241; Einw. des arsenhaltigen auf Platinsalze 291; Entwicklungsapparat 984; Absorption durch Eisen 997; fabrikmäfsige Darst. 1008; Verh. 1026.
Wasserstoffhyperoxyd : therm. Reactionsconstante als Oxydationsmittel 99; Verh., Bild. 188; Best. des Sauerstoffs 900; Nachw. 901; Anw. 1131.
Wasserstoffsäuren : siehe Säuren u. die einzelnen 82.
Wasserstoffsuperoxyd : siehe Wasserstoffhyperoxyd.
Wawellit : Zus. 1187.
Weihrauch : Ursprung 867.
Wein : Prüf. von Rothwein 971; Lüften 1077; Entsäuerung, freie Säure 1078; Conservirung 1078; Zus. von verschiedenen Weinsorten 1079; Ausfrieren des Wassers 1079; Darst. von Milchwein 1080.
Weinblätter : Zuckergehalt 832.
Weinsäure : Const. 13; Lösungswärme 69, 77; Circularpolarisation der Weinsäure und ihrer Salze 172; Bild. 542; Umwandl. der Rechtsweinsäure in Traubensäure und inactive Weinsäure 568; Drehungsvermögen der rein synthetischen Weinsäure 569; Prüf. auf Blei 957.
Weins. Aethyl : Circularpolarisation 173.
Weins. Aethyl-Baryum : Circularpolarisation 173.
Weins. Aethyl-Kalium : Circularpolarisation 173.
Weins. Ammoniak, neutrales : Circularpolarisation 172.
Weins. Ammoniak, saures : opt. Eig. 142; Circularpolarisation 172.
Weins. Antimonoxyd-Ammoniak : opt. Eig. 142.
Weins. Antimonoxyd-Kali : opt. Eig. 142.
Weins. Arsenoxyd : Circularpolarisation 173.
Weins. Arsenoxyd-Kalium : Circularpolarisation 173.
Weins. Beryllium : Zus. 258.
Weins. Eisenoxydammoniak : Darst., Eig. 570.
Weins. Eisenoxydul : Darst., Eig., Verh. 569.
Weins. Kali, neutrales : Lösungswärme 78; Bild.-wärme 81; Circularpolarisation 173.
Weins. Kali, saures : Bild.-wärme aus neutralem 80, 81; Circularpolarisation 172.
Weins. Kalium-Ammonium : Circularpolarisation 173.
Weins. Kalium-Natrium : Circularpolarisation 173.
Weins. Lithium, neutrales : Circularpolarisation 172.
Weins. Lithium, saures : Circularpolarisation 172.
Weins. Magnesium : Circularpolarisation 173.
Weins. Natron, neutrales : Lösungswärme 78; Bild.-wärme 81; Circularpolarisation 172.
Weins. Natron, saures : Lösungswärme 78; Bild.-wärme aus neutralem 80; Bild.-wärme 81; Circularpolarisation 172.
Weins. Natron-Ammoniak : Circularpolarisation 173.
Weins. Natron-Kali, Kalium-Natriumtartrat : Lösungswärme 78.
Weinstein : Anw. 892.
Weifsbleierz : Krystallf. 1192.
Weifsnickelkies : Vork. 1145.
Weifsspiefsglaserz : Bild. 1151.
Weizenkleber : Eig. 869.

Wellendolomit : Vork., Anw., Zus. 1228.
Wermuthöl : Zus. 866.
Wernerit : Vork., Zus. 1170.
Werthigkeit, Valenz : Entwicklung der wechselnden 10.
Whitneyit : Vork., Zus. 1144.
Wickensamen : asparaginähnliche Substanz 850.
Willcoxit : Vork. 1154; Zus. 1158.
Willemit : sp. G. 1165.
Wismuth : Eig. 122; Darst. von arsen- und schwefelfreiem 284; Wismuthpräparate 284; Scheid. von Blei 941; Best. 941; Mineralien 1185.
Wismuthglanz : Vork. 1146.
Wismuthspath : Pseudom. nach Scheelspath, Zus. 1205.
Wolfram : Verb. 284; Krystallf. 1184, 1185.
Wolframs. Natron : Anw. 1130.
Wolle : Entfettung 1108; Bleichen 1108; mikroskop. Unters. der Shoddywolle 1108; Trennung von Seide 1109; Färben mit Anilingrün 1116, mit Alkaliblau 1116; Gelbfärben 1120.
Wollfett : Zus. 881.
Wolynit : Vork., Zus. 1210.
Wolframs. Silberdiamin : Darst., Eig., Verh. 290.
Wurst : Färbung durch Anilinfarben 1054.

Xanthogenamid : Bild. 532.
Xanthogensäure : Methyläthyl- und Dimethyläther 531.
Xanthogensäureäther : Siedep., sp. G. 533.
Xanthogensäuredimethyläther : Darst., Eig., Verh. 532.
Xantophyll : spectroskopische Eig. 155.
Xylol : Verh. 351, 357.

Yttrium : Verb., Atomgew. 263.

Zeugdruckerei : 1113.
Zeunerit : Darst. 1190; Zus., Vork. 1191.
Ziegeln : Fabrikation von Dinasziegeln 1038.
Ziegelsteine : Farbe 1039.
Zimmt : Anw. 863.
Zimmtöl : Verh. 863.
Zink : Verh. 120; Einfluß der Erwärmung auf die elektromotorische Kraft von Zink in Schwefelsäure 122, von Zink in Zinkvitriol, in Chlornatrium 123; elektrochem. Verh. 125; Lichtbrechungsvermögen 135; Verh. des mit anderen Metallen überzogenen gegen angesäuertes Wasser 273; Einw. auf Gemische von aromatischen Haloïdverb. mit aromatischen Kohlenwasserstoffen 349; Einw. auf Benzylchlorid und Benzol 388; Verh. gegen Wasser 899; Titrirung 939; Verzinkung 1007.
Zinkblende : Zus. 275; Indiumgehalt 1146.
Zinkbutyl : Bild., Eig., Verh. 521.
Zinkmethyläthylat : Bild. 522.
Zinkoxyd : Prüf. auf Kohlensäure 929.
Zinkphosphide : Bild., Zus., Eig. 274.
Zinkpropyl : Darst., Eig., Verh. 518.
Zinn : elektrochem. Verh. 125; Darst. von Krystallen 282; Zus. von Zinnkapseln 283; Gewg. 992; Verzinnen 1007; Zinnüberzug auf Geweben 1125.
Zinnchlorid : siehe Chlorzinn.
Zinnerze : Prüf. 942; Vork. 1151.
Zinnsäure : Vork. 291.
Zirkonium : sp. W. 58; Verb. 263.
Zitterfisch : Zus. der Flüssigkeiten 882.
Zoïsit : Vork. 1152; Zus. 1156; Vork., Eig., Zus. 1171.
Zucker : Modification des Soleil'schen Saccharimeters 175; Anw. der Rohrzuckergährung 241; Verh. 577; einbasisches Kalksaccharat 881; Verh. der Kalksaccharate mit kohlens. Kalk 881; Chlorkaliumverb. des Rohrzuckers 881; Vork. von Rohrzucker in Blättern 832; Einw. von Kaliummanganat auf Invertzucker 833; Vork. 873; Best. 964 bis 968; Best. der Alkalinität von Zuckersäften 968; Stärkezuckerfabrikation 1069; Rübenzuckerfabrikation 1071; Reinigung von Zuckersäften 1072; Gewg. aus Melasse 1075.
Zuckerrohrsaft : Conservirung 1056.
Zuckerrüben : chem. Vorgänge beim Aufbewahren 842.
Zündhölzer : Darst. 1032, 1033.
Zündschnüre : Darst. rother 1032.
Zusammendrückung : von Flüssigkeiten 24.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.





